

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ, ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ХІМІЇ І ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ В.Л. Чумак

«_____» _____ 2020 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА

ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 161 «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»,

**Тема: «Адсорбція органічних речовин різної природи із водних розчинів
вугільними сорбентами»**

Виконавець: студентка ХП-205М групи ФЕБІТ Герасимчук Наталія Віталіївна

Керівник: к.х.н., доц., Максимюк Марія Романівна

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»:

(підпис)

Дудар Т.В.
(П.І.Б)

Консультант розділу «Охорона праці»:

(підпис)

Халмурадов Б. Д.
(П.І.Б)

Нормоконтролер:

(підпис)

Столярова Н.В.
(П.І.Б)

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
Спеціалізація: «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В.Л. Чумак

«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи
Герасимчук Наталії Віталіївни

1. Тема дипломної роботи: «Адсорбція органічних речовин різної природи із водних розчинів вугільними сорбентами» затверджена наказом ректора від 19 листопада 2019р. № 26871/ст.
2. Термін виконання роботи: з 14 жовтня 2019 року по 29 грудня 2019 року.
3. Вихідні дані роботи: водні розчини ізобутилового та ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію, цетилтриметиламоній броміду та вугільні сорбенти різних марок для проведення досліджень. Визначення характеристик адсорбційного процесу на межі поділу фаз водний розчин спирту – повітря. Дослідження процесу адсорбції органічних речовин з водних розчинів вугільними сорбентами.
4. Зміст пояснювальної записки: розділ 1. Дослідження адсорбції розчинних органічних речовин вугільними сорбентами; розділ 2. Об'єкти та методи дослідження; розділ 3. Видалення розчинних органічних речовин з водних розчинів вугільними сорбентами марок: NORIT SA4 РАН, БАУ-А; розділ 4. Охорона навколишнього середовища; розділ 5. Охорона праці.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: рисунки, на яких представлені концентраційні ізотерми адсорбції та поверхневого натягу ізобутилового та ізопропілового спиртів, а також додецилсульфату натрію та цетилтриметиламоній броміду на границях поділу фаз водний розчин – повітря та водний розчин – тверда поверхня, таблиці з експериментальними даними та результатами обчислень.

6. Календарний план – графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Провести аналіз наукової літератури з даної теми.	14.10.2019 – 28.10.2019	
2.	Підібрати об'єкти досліджень та опрацювати методи, які використовуються у процесі виконання дипломної роботи.	28.10.2019 – 04.11.2019	
3.	Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції на межі поділу фаз водний розчин органічної речовини – повітря.	04.11.2019 – 18.11.2019	
4.	Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції ізобутилового та ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію та цетилтриметиламоній броміду з водних розчинів вугільними сорбентами різних марок.	18.11.2019 – 09.12.2019	
5.	Провести обробку експериментальних даних з використанням графічного методу та методу золотого перерізу.	09.12.2019 – 16.12.2019	
6.	Узагальнити матеріал, оформити дипломну роботу відповідно до «Положення про дипломні роботи випускників НАУ» та підготувати доповідь на засідання ДЕК.	16.12.2019 – 29.12.2019	

7. Консультація з окремих розділів:

Назва розділу	Консультант	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	Дудар Т. В.		
Охорона праці	Халмурадов Б. Д		

8. Дата видачі завдання: 14 жовтня 2019р.

Керівник дипломної роботи:

(підпис керівника)

Максимюк М. Р.
(П.І.Б.)

Завдання прийняла до виконання:

(підпис випускника)

Герасимчук Н. В.
(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Адсорбція органічних речовин різної природи із водних розчинів вугільними сорбентами»: 105 сторінок, 23 рисунків, 15 таблиць, 1 додаток, 44 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – процес адсорбції ізобутилового, ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду вугільними сорбентами.

Предмет дослідження – порівняння адсорбційної ємності вугільних сорбентів різних марок в процесах видалення розчинних органічних речовин з водних розчинів.

Мета дипломної роботи – дослідження адсорбції розчинних органічних речовин різної природи із водних розчинів вугільними сорбентами.

Методи дослідження:

1. метод визначення адсорбції на твердій поверхні;
2. метод визначення адсорбції на межі поділу фаз рідина – повітря ;
3. сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу на межі поділу фаз рідина – повітря ;
4. розрахункові методи для визначення емпіричних констант у рівнянні Шишковського, граничної адсорбції та площі, яку займає одна молекула в насиченому моношарі: а) графічний; б) золотого перерізу.

Вугільні сорбенти є ефективними для видалення органічних речовин із водних розчинів, що і досліджувалось в даній роботі на прикладі ізобутилового та ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію та цетилтриметиламоній броміду. Оцінена адсорбційна ємність активованого вугілля різних марок та рекомендовано їх використання в процесах адсорбції розчинних органічних речовин з водних розчинів різних технологічних процесів.

ІЗОБУТИЛОВИЙ СПИРТ, ІЗОПРОПІЛОВИЙ СПИРТ, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРІЮ, ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІД, МЕЖА ПОДІЛУ ФАЗ, ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ, АДСОРБЦІЯ, ГРАНИЧНА АДСОРБЦІЯ, КОНСТАНТА

АДСОРБЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ, КОНСТАНТА ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ
В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ, ВУГІЛЬНІ СОРБЕНТИ, АДСОРБЦІЙНА ЄМНІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1	13
СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ВУГІЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ	13
1.1. Адсорбція розчинних органічних речовин із водних розчинів.....	14
1.2. Адсорбція на межі поділу рідина – газ	16
1.3. Поверхнево-активні речовини	19
1.3.1. Класифікація поверхнево-активних речовин.....	21
1.3.2. Поведінка ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.....	25
1.4. Адсорбція на межі поділу фаз тверде тіло – розчин	26
1.5. Вуглецеві адсорбенти і роль їх структури у вибірковій адсорбції органічних речовин з водних розчинів	30
1.5.1. Пориста структура промислового активованого вугілля	31
1.6. Висновки до розділу 1	33
РОЗДІЛ 2	34
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	34
2.1. Об'єкти дослідження	34
2.2. Методи дослідження	38
2.2.1. Метод визначення параметрів адсорбційного процесу на границі поділу фаз рідина – газ.....	38
2.2.2. Методика визначення поверхневого натягу поверхнево-активних речовин	43
2.2.3. Методика визначення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз тверде тіло – розчин	45
2.2.4. Метод золотого перерізу	46
2. 3. Висновки до розділу 2	48
РОЗДІЛ 3	49

ВИДАЛЕННЯ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГІЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ МАРОК: NORIT SA4 PАН, БАУ-А	49
3.1. Визначення поверхневого натягу ізобутилового та ізопропілового спиртів на межі поділу фаз розчин – повітря.....	49
3.2. Розрахунок термодинамічних характеристик на межі поділу фаз водні розчини ізобутилового та ізопропілового спиртів – повітря графічним методом	52
3.2.1. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу ізобутилового спирту на межі поділу фаз розчин – повітря графічним методом	52
3.2.2. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу ізопропілового спирту на межі поділу фаз розчин – повітря графічним методом	56
3.3. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу низькомолекулярних спиртів та поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз розчин – повітря методом золотого перерізу	59
3.3. Визначення адсорбції ізобутилового та ізопропілового спиртів з водних розчинів активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 PАН, БАУ-А.....	62
3.4. Визначення адсорбції додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду з водних розчинів активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 PАН, БАУ-А	70
3.5. Узагальнення результатів.....	75
3.6. Висновок до розділу 3.	76
РОЗДІЛ 4	77
ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	77
4.1. Очищення стічних вод від нафтопродуктів.....	77
4.2. Методи очищення стічних вод	78
4.3. Адсорбційне очищення стічних вод.....	82
4.3.1. Методи регенерації активованого вугілля.....	86
4.4. Висновки до розділу 4	87
РОЗДІЛ 5	88
ОХОРОНА ПРАЦІ	88

5.1. Аналіз умов праці.....	88
5.1.1. Організація робочого місця.....	88
5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників	89
5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних чинників	89
5.1.3.1. Мікrokлімат робочої зони.....	84
5.1.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....	86
5.1.3.3. Природне та штучне освітлення.....	87
5.2. Розробка заходів з охорони праці.....	93
5.3. Пожежна безпека.....	94
5.4. Розрахунок штучного освітлення	95
5.5. Висновки до розділу 5	97
ВИСНОВКИ.....	98
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	99
ДОДАТКИ.....	103
Додаток А	103

ВСТУП

Актуальність теми. Адсорбція – загальне і розповсюджене явище, що має місце завжди і скрізь, де є поверхня поділу між фазами. Найбільше практичне значення має адсорбція поверхнево-активних речовин і адсорбція домішок з газу або рідини спеціальними високоефективними адсорбентами. Як адсорбенти можуть використовуватися різноманітні матеріали з високою питомою поверхнею: пористий вуглець (найбільш поширена форма – активоване вугілля), силікагелі, цеоліти, а також деякі інші групи природних мінералів і синтетичних речовин.

Адсорбція розчинних органічних речовин покладена в основу багатьох технологічних процесів. Особливо актуальним є використання сорбентів у процесах очищення стічних вод від органічних речовин. Ефективність видалення розчинних органічних речовин із водних розчинів залежить від дисперсності сорбенту та природи і властивостей поверхнево-активної речовини.

Мета і завдання виконання дипломної роботи.

Мета дипломної роботи – дослідження адсорбції розчинних органічних речовин різної природи із водних розчинів вугільними сорбентами.

Завдання дипломної роботи :

- підготувати об’єкти досліджень;
- опрацювати методи досліджень, які використовувались під час виконання дипломної роботи;
- провести експериментальні дослідження процесу адсорбції розчинних органічних речовин різної природи з водних розчинів вугільними сорбентами;
- проаналізувати отримані експериментальні дані.

Об’єкт дослідження – процес адсорбції ізобутилового, ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду вугільними сорбентами.

Предмет дослідження – порівняння адсорбційної ємності вугільних сорбентів різних марок в процесах видалення розчинних органічних речовин з водних розчинів.

Методи дослідження:

- метод визначення адсорбції на твердій поверхні;
- метод визначення адсорбції на межі поділу фаз рідина – повітря ;
- сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу на межі поділу фаз рідина – повітря ;
- розрахункові методи для визначення емпіричних констант у рівнянні Шишковського, граничної адсорбції та площі, яку займає одна молекула в насиченому моношарі: а) графічний; б) золотого перерізу.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі показано, що вугільні сорбенти марок NORIT SA4 PАН та БАУ-А можуть адсорбувати з водних розчинів як низькомолекулярні, так і високомолекулярні органічні речовини, відповідно, утворюється адсорбція цих речовин на міжфазних поверхнях. Для точності оцінювання величини адсорбції використовували графічний метод і метод золотого перерізу, в результаті чого встановлено, що для визначення адсорбції низькомолекулярних органічних речовин є доцільним використання цих обох методів, в той час як для розрахунку адсорбції високомолекулярних органічних речовин графічний метод не дає достовірних значень.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень вугільні сорбенти марок NORIT SA4 PАН та БАУ-А можна рекомендувати для видалення розчинних органічних речовин із водних розчинів у різних технологічних процесах.

Особистий внесок випускника. Випускник самостійно підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Самостійно провів експериментальні дослідження порівняння адсорбційної здатності вугільних сорбентів різних марок при вилученні розчинних органічних сполук із водних розчинів, на прикладі ізобутилового, ізопропілового спиртів, додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду.

Випускник особисто виконав розрахунки та побудував графічні залежності, для чого ним був опрацьований графічний метод та метод золотого перерізу. Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилась випускником спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів. Результати досліджень, що включені до дипломної роботи, оприлюднені на XIX Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Політ. Сучасні проблеми науки».

Публікації. Результати дослідження опубліковані в матеріалах XIX Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Політ. Сучасні проблеми науки».

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ВУГІЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ

Адсорбція, в широкому розумінні цього слова, – це довільна зміна концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на межі поділу фаз. Відносний склад компонентів розчину на межі поділу фаз інший, ніж в об'ємі. Зміну концентрації компоненту в поверхневому шарі, порівняно з об'ємною фазою, називають адсорбцією.

Шар рідини, що прилягає до поверхні, та за товщиною дорівнює радіусу сфери молекулярної дії, називається поверхневим шаром. Молекули рідини в поверхневому шарі знаходяться під дію сил притягання сусідніх молекул. Рівнодіюча цих сил притягання спрямована в глибину рідини. Отже, переміщення молекул з глибини рідини в поверхневий шар вимагає витрати роботи на подолання сил притягання [1].

Робота, яку необхідно витратити для збільшення поверхні рідини на одиницю, називається поверхневим натягом. Поверхневий натяг можна розглядати також як силу, що діє на одиницю довжини контуру, який обмежує поверхню та намагається скоротити її по дотичній до поверхні, або як вільну енергію одиниці поверхні.

Поверхнева енергія прагне до самочинного зменшення. Це проявляється в зменшенні міжфазної поверхні або поверхневого натягу. До явищ, що відбуваються внаслідок прагнення до мимовільного зменшення поверхневого натягу, відноситься адсорбція [2]. Зі сказаного слідує, що адсорбція може відбуватися в багатокомпонентних системах і що при перерозподілі компонентів у поверхневий шар краще переходить той компонент, який сильніше зменшує поверхневий або міжфазний натяг.

У загальному випадку адсорбція може відбуватися не тільки завдяки прагненню до зменшення поверхневої енергії. Вона може бути результатом хімічної

взаємодії компонента з поверхнею речовини (хемосорбція), і тоді поверхнева енергія може навіть зростати на тлі зменшення енергії всієї системи.

Фазу, що визначає форму поверхні, є більш щільною, прийнято називати адсорбентом. Тобто адсорбент – речовина на поверхні якої відбувається адсорбція. Адсорбент може бути твердим і рідким. Речовина, яка адсорбується чи перерозподіляється і тому зазвичай знаходиться в газоподібній або рідкій фазі, називається адсорбатом. Таким чином, адсорбат адсорбується на поверхні адсорбенту. Зворотний процес переходу речовини з поверхневого шару в об'ємну фазу називають десорбцією.

В залежності від агрегатного стану суміжних фаз, розрізняють адсорбцію газів на твердих адсорбентах, адсорбцію розчинних речовин на межі тверде тіло – розчин, тверде тіло – газ, рідина – рідина, а також адсорбцію на межі рідина – газ.

Для кількісного опису адсорбції застосовують в основному дві величини. Одна вимірюється кількістю або масою адсорбату, тобто числом молей або грамів, що припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту (для твердого в порошкоподібному стані); цю величину прийнято позначати літерою A . Інша характеристика величини адсорбції визначається надлишком речовини в поверхневому шарі певної товщини в порівнянні з його кількістю в такому ж обсязі фази, також віднесеним до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту. Цю величину називають гіббсівською адсорбцією і позначають літерою Γ [3].

1.1. Адсорбція розчинних органічних речовин із водних розчинів

Адсорбція органічних молекул з водних розчинів залежить від різниці між енергією адсорбційної взаємодії молекул компонентів розчину з атомами поверхні адсорбенту та енергією взаємодії органічної молекули з молекулами води, що утворюють за допомогою системи водневих зв'язків упорядковану структуру рідини. Ця взаємодія визначає розчинність органічної речовини та енергію, що перешкоджає переходу органічної молекули з водного середовища на поверхню поділу фаз. У водних розчинах вона значною мірою визначається структурою рідкої води і

змінами структури, що виникають під час розчинення у воді органічних речовин. Зв'язок молекул розчиненої речовини з розчинником виявляється насамперед у величинах розчинності та зміні розчинності речовини з температурою. Тому адсорбція розчинних речовин істотно залежить від їх розчинності [4].

У зв'язку з цим доречно розглянути сучасні уявлення про вплив на структуру рідкої води молекул органічних речовин і про зв'язок цієї структури з розчинністю органічних сполук. Рентгенографічним методом встановлено, що в найближчому оточенні кожної молекули рідкої води знаходиться в середньому 4,4–4,8 молекул H_2O , що взагалі узгоджується з твердженням, яке висловили ще Бернал і Фаулер про тетраедричну структуру води на дуже близьких відстанях, правда, дещо змінену порівняно з кристалічною структурою льоду. Ця структура існує до відстані 1,6 діаметра молекули води від молекули, що розглядається як центральна, а вже на відстані 0,8 нм упорядкованість структури рідини практично зникає. Міцність водневих зв'язків у рідкій воді менша, ніж у кристалі льоду, і ці зв'язки можуть значно згинатися і розтягуватися, не розриваючись під час обертання однієї молекули відносно іншої, яка бере участь в утворенні водневого зв'язку [5].

Найчастіше для глибокого видалення органічних речовин з розчинів застосовують процес фізичної адсорбції на вуглецевих сорбентах. Це зумовлено тим, що енергія вандерваальсової взаємодії молекул органічних речовин з атомами Карбону, які утворюють поверхню вуглецевих тіл, набагато більша, ніж енергія взаємодії цих атомів з молекулами води. Адитивність енергії дисперсійної взаємодії органічних речовин з вуглецевими сорбентами часто дає змогу попередньо обчислити адсорбційні рівноваги органічних речовин.

Якщо ж адсорбція відбувається з розчинів, поверхня адсорбенту, зануреного в рідину, завжди повністю вкрита молекулами компонентів розчину, тобто відносний ступінь заповнення поверхні поділу фаз сумою молекул усіх видів завжди дорівнює одиниці і не залежить від концентрації розчину. В адсорбційному шарі відбувається лише перерозподіл молекул компонентів розчину відповідно до енергії їх взаємодії з адсорбентом. Тому для кожного з компонентів розчину відносна величина заповнення поверхні поділу фаз, іншими словами, відношення величини поверхні,

зайнятої молекулами однієї речовини, до загальної величини поверхні поділу є функцією рівноважної концентрації молекул органічної речовини в адсорбційному шарі і в рівноважному розчині характеризує вибірковість адсорбції цієї речовини з водного розчину. Рідина – агрегатний стан речовини, проміжний між газоподібним і твердим. Рентгеноструктурний аналіз рідин також підтвердив, що характер розташування частинок рідини проміжний між газом і твердим тілом. У рідинах спостерігається ближній порядок в розташуванні частинок, тобто їх впорядковане розташування на відстанях, порівнянних з міжатомними, і взагалі, дуже малі відстані між частинками. Для частинок рідини характерна велика рухливість. Ці чинники обумовлюють те, що рідини (подібно до твердих тіл) мають малу стисливість і легко (на відміну від твердих тіл) змінюють форму [6].

Оскільки молекули рідини розміщуються впритул одна до одної, то густина рідини набагато більша за густину газів (відстань між молекулами газу в сотні разів перевищує розміри самих молекул). Кожна молекула рідини протягом деякого часу коливається біля певного положення рівноваги, після чого стрибком переходить в нове положення, віддалене від початкового на відстань порядку міжатомного. Таким чином, молекули рідини поволі переміщаються по всій масі рідини і дифузія відбувається набагато повільніше, ніж в газах. З підвищенням температури рідини інтенсивність коливального руху різко збільшується, зростає рухливість молекул, що, в свою чергу, є причиною зменшення в'язкості рідини [5].

1.2. Адсорбція на межі поділу рідина – газ

Під час розчинення певної речовини в рідині спостерігаються зміна поверхневого натягу і виникнення пов'язаного з цим явища – адсорбції.

Здатність розчинних речовин змінювати поверхневий натяг розчинника називається поверхневою активністю даної розчиненої речовини. Спостерігаються наступні випадки:

— розчинена речовина знижує поверхневий натяг розчинника. Такі речовини отримали назву поверхнево-активних (ПАР). По відношенню до води поверхнево-

активними речовинами є багато органічних сполук, наприклад, спирти і кислоти аліфатичного ряду, складні ефіри, білки та ін.;

— розчинена речовина незначно підвищує поверхневий натяг розчинника. Такі речовини називають поверхнево-інеактивними (ПІАР). По відношенню до води поверхнево-інеактивними речовинами є неорганічні кислоти, основи, солі і такі органічні сполуки, як гліцерин, α -амінокислоти та ін.;

— розчинена речовина практично не змінює поверхневого натягу розчинника. Такі речовини є поверхнево-неактивними (ПНР). По відношенню до води такою є сахароза та ін.

Поверхневий натяг на межі поділу рідина – газ залежить від природи дотичних фаз. Він тим більший, чим менші сили молекулярної взаємодії між різнорідними молекулами.

Із збільшенням довжини вуглеводневого радикала (в межах гомологічного ряду) збільшуються гідрофобні властивості ПАР, відповідно, їх розчинність зменшується, але здатність до адсорбції – зростає. Встановлено, що в розведених розчинах ПАР при збільшенні вуглеводневого ланцюга на одну метиленову групу ($-\text{CH}_2-$) їх поверхнева активність, а відповідно і здатність до адсорбції, збільшується в середньому у 3–3,5 рази. Ця закономірність називається правилом Дюкло-Траубе і виконується лише для водних розчинів ПАР. Для розчинів ПАР в неполярних розчинниках поверхнева активність при збільшенні довжини вуглеводневого радикала, навпаки, зменшується.

Правило добре ілюструється сукупністю кривих, зображених на рис. 1.1 [7]. У ряді випадків біологічна активність (наприклад, наркотична дія, бактерицидність і ін.) речовин одного і того ж гомологічного ряду зростає зі збільшенням їх поверхневої активності, тобто відповідно до правила Траубе.

Система, що складається більше ніж з одного компонента, крім зменшення поверхні, може знизити поверхневу енергію Гіббса. Це відбувається за рахунок перерозподілу розчиненої речовини між обсягом фази і поверхневим шаром. Теоретично можна уявити три випадки розподілу розчиненої речовини між граничним шаром і об'ємом фази:

1. концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі (C_n) більша, ніж в обсязі фази ($C_{об}$);
2. концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі менша, ніж в обсязі фази;
3. концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі така ж, як і в обсязі фази.

ПАР накопичуються в поверхневому шарі ($C_n > C_{об}$). При цьому система зменшує запас поверхневої енергії Гіббса, ПАР накопичуються в обсязі фази ($C_n < C_{об}$), так як в цьому випадку запас поверхневої енергії Гіббса зменшується.

У речовин, які не впливають на поверхневий натяг розчинника, концентрації в поверхневому шарі і в об'ємі фази будуть однакові ($C_n = C_{об}$), так як перерозподіл речовини не змінює поверхневий натяг.

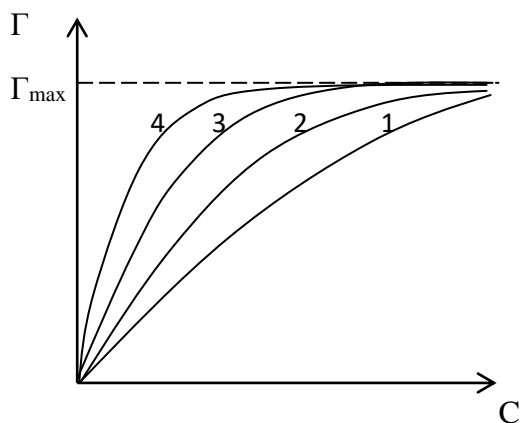


Рис. 1.1. Ізотерми адсорбції водних розчинів органічних кислот: 1 – пропіонова; 2 - масляна; 3 – ізовалер'янова; 4 – капронова; Γ_{max} – максимальна адсорбція.

Адсорбцію на межі рідина – газ безпосередньо не вимірюють, а обчислюють за допомогою рівняння Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{C \cdot d\sigma}{RT \cdot dC}, \quad (1.1.)$$

де Γ – кількість адсорбованої речовини, моль/м²;

C – об’ємна концентрація розчиненої речовини, *моль/дм³*;

σ – поверхневий натяг розчину, *Дж/м²*;

R — універсальна газова стала, *Дж/(кмоль/К)*;

T – температура, *К*.

Таким чином, для знаходження величини адсорбції необхідно знати поверхневу активність при даній концентрації і температурі.

1.3. Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини здатні накопичуватися в поверхневому шарі, при цьому відбувається позитивна адсорбція, тобто $\Gamma > 0$. В результаті накопичення на поверхні розчину молекул цих речовин, які слабо взаємодіють одна з одною, міжмолекулярна взаємодія в поверхневому шарі зменшується і поверхневий натяг падає. Для цього поверхнево-активні речовини повинні володіти меншим поверхневим натягом ніж розчинник (інакше накопичення речовини в поверхневому шарі буде термодинамічно не вигідним), і порівняно малою розчинністю; при високій розчинності вони прагнуть б піти з поверхні в глиб рідини. Інакше кажучи, взаємодія між молекулами поверхнево-активної речовини (в цілому) і молекулами розчинника завжди менше взаємодії між молекулами розчинника. Тому поверхнево-активні речовини будуть переважно виштовхуватися з обсягу розчину на поверхню.

Амфифільні структури – це молекули, що володіють як гідрофільною, так і гідрофобною частиною. Як приклад можна привести досить прості речовини, такі як коротколанцюгові спирти і амід (акриламід). Такі молекули, як правило, поверхнево-активні і не обов'язково призводять до значного зниження поверхневого натягу. Провести чітку межу між молекулярною структурою і тим, що ж собою являє ПАР, досить складно, тому зупинимося на наступному визначенні. ПАР – це поверхнево-активні амфифільні структури, що агрегуються (самоорганізуються) у воді, або в інших розчинниках з утворенням різних мікроструктур (наприклад, міцел і бішарів). Приймаючи подібне визначення, ми виключаємо багато важливих полімерних диспергаторів (желатин, полівінілпіролідон), які є поверхнево-

активними і виконують ряд інших важливих функцій, властивих ПАР, таких як стабілізація частинок від коалесценції і флокуляції. При цьому деякі полімерні диспергатори все ж залишаються – ПАР на основі блоксополімерів з помірною молекулярною вагою, формуючи мікроструктури, аналогічні низькомолекулярним речовинам [8].

Поверхнево-активними речовинами, щодо води, є багато органічних сполук, а саме жирні кислоти з великим вуглеводневим радикалом, солі цих жирних кислот (мила), сульфокислоти і їх солі, спирти, аміни. Характерною особливістю будови молекул більшості поверхнево-активних речовин є те, що молекули складаються з двох частин – полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала, тобто вони дифільні (рис. 1.2) [9]. Полярна група має значний дипольний момент і добре гідратується, що зумовлює спорідненість поверхнево-активної речовини до води. Гідрофобний вуглеводневий радикал – це неполярна частина молекули, яка орієнтується з об'єму на поверхню і є причиною зниженої розчинності цих речовин.

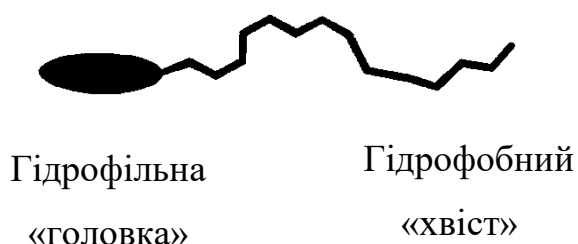


Рис. 1.2. Схематична будова молекули поверхнево-активної речовини.

Гідрофільну частину, зазвичай, називають полярною групою або «голівкою», а гідрофобну частину – радикалом або «хвостом». Полярною частиною молекули поверхнево-активної речовини можуть бути групи, які мають досить великий дипольний момент: — COOH ; — OH ; — NH_2 ; — SH ; — CN ; — NO_2 ; — NCS ; — CHO ; — SO_3H . Неполярною частиною молекули поверхнево-активної речовини зазвичай є аліфатичні або ароматичні радикали. Гідрофобна частина молекули ПАР може бути лінійною або розгалуженою. Полярна група, як правило, приєднана до кінця алкільного ланцюга, який містить, зазвичай, від 8 до 18 атомів вуглецю.

Ступінь розгалуження ланцюга і його довжина, положення полярної групи – найважливіші параметри, які визначають фізико-хімічні властивості ПАР [10].

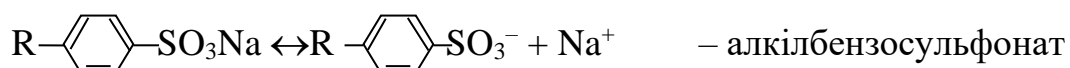
1.3.1. Класифікація поверхнево-активних речовин

Схеми класифікації ПАР традиційно засновані на фізичних властивостях або функціональності. Найбільш поширена фізична властивість, що використовується у класифікації, – це іонність: ПАР є зарядженою або незарядженою, іонною (іоногенною) або неіонною (неіоногенною). Інша – це молекулярна маса: номінально ПАР або низькомолекулярна ($MM < 400$), або високомолекулярна ($MM \approx 2000-20000$). Ще одна важлива властивість – це фізичний стан: ПАР в стандартних умовах – кристалічне тверде тіло, аморфна паста або рідина. Оскільки багато промислово і біологічно важливих ПАР бувають з одним або з двома вуглеводневими радикалами, то відповідно розрізняють два класи ПАР. Часто функціональність є більш застосовуваною класифікацією. ПАР можуть бути хорошими диспергуючими агентами, емульгаторами, антиспінювачами, флокулянтами або флотаційними реагентами [11].

За будовою молекули поверхнево-активні речовини прийнято класифікувати на: іонні, неіонні. Іонні, в свою чергу діляться на аніонні, катіонні та амфотерні (амфолітні).

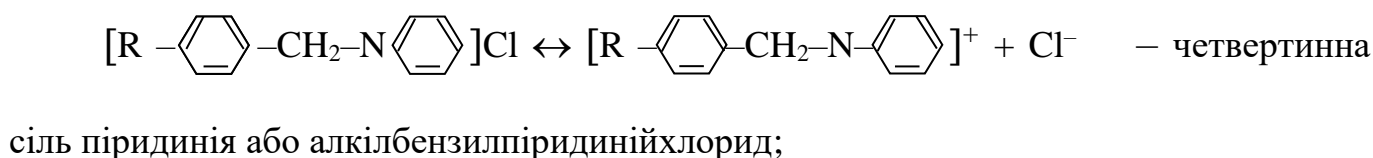
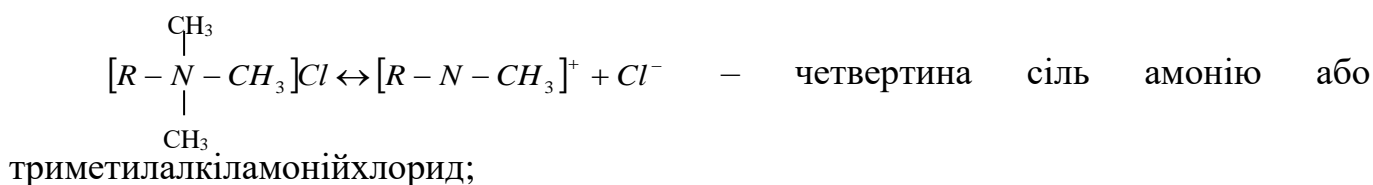
Аніонні ПАР – органічні сполуки, що дисоціюють на невеликий катіон і великий аніон (наприклад, олеат натрію – $C_{17}H_{33}COONa$). Полярними групами в аніонних ПАР зазвичай слугують карбоксильні, сульфатні, сульфонатні і фосфатні групи [12]. Виробництво аніонних ПАР досягає близько 6 млн т на рік – приблизно 60 % від загальної кількості ПАР. Головна їх перевага – відносна простота виробництва і невелика вартість. Аніонні ПАР входять в більшість миючих засобів і проявляють поверхневу активність, в основному, в лужному середовищі.

Нижче наведені структури молекул найбільш поширених ПАР цього класу.





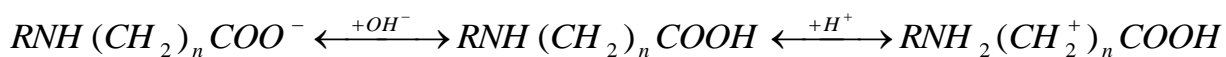
Катіонні ПАР – це речовини, які у розчині дисоціюють на позитивно заряджений поверхнево-активний іон та негативно заряджений кислотний залишок [12]. Одними з представників катіонних ПАР є:



Катіонні ПАР проявляють поверхневу активність, в основному, в кислому середовищі, володіють дуже низьким «біорозкладанням», є токсичними і використовуються для виготовлення бактерицидних і дезінфікуючих препаратів. Області використання катіонних ПАР дуже різноманітні: в якості антистатиків і антикорозійних засобів, для флотації мінералів, в бактерицидних препаратах. За споживанням катіонні ПАР займають третє місце після аніонних і неіонних ПАР і становлять близько 10% від загальної кількості вироблених ПАР.

Амфотерні ПАР містять у молекулах дві протилежно заряджені групи. Позитивний заряд майже завжди забезпечується амонієвою групою, а негативно заряджені групи можуть бути різні; найчастіше негативний заряд забезпечує карбоксилат-іон. До амфотерних ПАР відносять також цвіттер-іонні. Заряди амфотерного ПАР змінюються залежно від рН, змінюючи при цьому тип ПАР від катіонного, через цвіттер-іонний, до аніонного [12].

Наприклад, амінокислоти:



Аніоноактивні властивості $pH \geq 9$

Катіоноактивні властивості $pH \leq 4$

Виробництво таких речовин обмежене через високу вартість, але застосовується у виробництві шампунів завдяки їх м'якій дії на шкіру.

Неіонні ПАР у розчинах не розпадаються на іони, вони знаходяться в розчині у вигляді молекул, це як правило продукти приєднання оксиду етилену до речовин з розгалуженими вуглеводневими радикалами.

У молекулах неіонних ПАР вуглеводневий радикал може містити від 6 до 18 вуглецевих атомів. Неіонні ПАР є сумішшю гомологів з різною довжиною поліоксиетиленового ланцюга. Поліоксиетиленовий ланцюг визначає гідрофільні властивості неіонних ПАР [11].

До цієї групи ПАР відносяться: полігліколеві ефіри жирних спиртів – $RO(C_2H_4O)_nH$; полігліколеві ефіри жирних кислот – $RCOO(C_2H_4O)_nH$; полігліколеві ефіри амідів жирних кислот – $CONH(C_2H_4O)_nH$ [12].

По споживанню вони займають друге місце після аніонних ПАР (близько 30 % загального виробництва). Проявляють хороші миючі властивості, як в кислому, так і в лужному середовищі, мають гарну "біорозкладність", недорогі у виробництві. Багато з таких речовин не мають на смаку, ні запаху, і тому, широко застосовуються в харчовій, парфумерній та фармацевтичній промисловості.

За механізмом фізико-хімічного впливу на поверхню поділу фаз розчини ПАР поділяють на кілька груп.

- змочувачі і піноутворювачі – середні і вищі гомологи спиртів і жирних кислот; викликають пептизацію або диспергування, тобто подрібнення твердих тіл на дрібні частинки або рідкої фази на дрібні крапельки;
- солюбілізатори – речовини, що допомагають підвищити розчинення частинок іншої речовини, слаботорозчинної в даному рідкому середовищі, молекули солюбілізатора огортають погано розчинну у даному середовищі частинку і утворюють навколо неї, так звану міцелу;

- диспергатори – високоактивні речовини, що не утворюють структур ні в обсязі розчину, ні в адсорбційних шарах, легко адсорбуються, знижують вільну поверхневу енергію рідини або твердого тіла, мігрують в мікросцілини, полегшують процес диспергування. До таких речовин відносяться карбонові кислоти і їх водорозчинні мила, органічні основи і їх солі, алкідні смоли з молекулярною вагою 300-1000;
- стабілізатори – високомолекулярні ПАР з великою кількістю полярних груп – білки, похідні целюлози, полівініловий спирт, утворюють сітчасті гелеподібні структури в розчині і в адсорбційному шарі. Вони створюють структурно-механічний бар'єр у вигляді гелеподібної захисної оболонки навколо твердих частинок, перешкоджають їх зближенню і забезпечують рівномірний розподіл частинок в навколишньому середовищі, запобігаючи коагуляції [13].

Світове виробництво ПАР постійно зростає, причому частка неіонних і катіонних речовин в загальному випуску весь час збільшується.

ПАР випускають у вигляді твердих продуктів (шматків, пластівців, гранул, порошків), рідин і напіврідких речовин (паст, гелів), що залежить від призначення та хімічного складу.

На даний час збільшується виробництво ПАР, які мають лінійну будову молекул, а також гарну біохімічну розкладність в природних умовах, що дозволяє зменшити забруднення навколишнього середовища.

Їх активно застосовують в промисловості, сільському господарстві, медицині, побуті. Найважливіші галузі споживання ПАР: виробництво мила і миючих засобів для технічних і санітарно-гігієнічних потреб; текстильно-допоміжних речовин, тобто речовин, які використовують для обробки тканин і підготовки сировини; лакофарбової продукції.

ПАР використовують у багатьох технологічних процесах хімічної, нафтохімічної, хіміко-фармацевтичної, харчової промисловості. Їх застосовують: як присадки, що поліпшують якість нафтопродуктів; як флотореагенти при флотаційному збагаченні корисних копалин; компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів і т. д.

Вони полегшують механічну обробку металів та ін. матеріалів; підвищують ефективність процесів диспергування рідин і твердих тіл; незамінні як стабілізатори висококонцентрованих дисперсних систем (суспензій, паст, емульсій, пін).

Крім того, вони відіграють важливу роль в біологічних процесах і виробляються для «власних потреб» живими організмами. Так, поверхневою активністю володіють речовини, що входять до складу рідин кишково-шлункового тракту і крові тварин, соків і екстрактів рослин.

1.3.2. Поведінка ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря

Всі ПАР являють собою речовини з асиметричною структурою, мають явно виражені гідрофобні і гідрофільні фрагменти молекул, менш полярні, ніж розчинник (вода). Тому поверхневий натяг розчину ПАР зменшується при збільшенні концентрації речовини, тобто ПАР характеризуються слабкою взаємодією з розчинником, внаслідок чого вони мимовільно концентруються на межі поділу фаз, тобто мають позитивну абсорбцію (рис.1.7) [14].

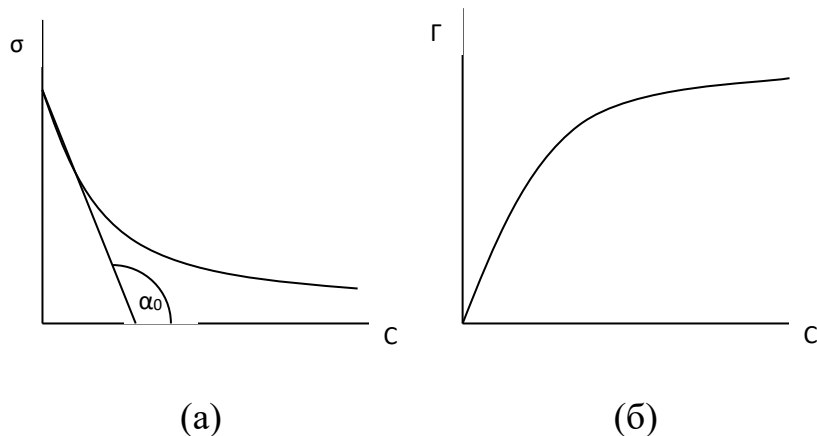


Рис. 1.3. Ізотерми поверхневого натягу (а) і адсорбції (б).

Для кривої (а) як спадної функції характерна негативна перша похідна $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} < 0$, яка слугує характеристикою поведінки речовин при адсорбції. Щоб виключити вплив концентрації на похідну і надати цій величині вид

характеристичної постійної, беруть її граничне значення при $C \rightarrow 0$. Цю величину Ребиндер назвав поверхневою активністю.

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (1.2)$$

Одиницями поверхневої активності є $\text{Дж}\cdot\text{м}/\text{моль}$, $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$ або 1 Гіббс.

Поверхневу активність можна визначити графічно як від'ємне значення тангенса кута нахилу дотичної, проведеної до кривої $\sigma = f(C)$ в точці перетину з віссю ординат (див. рис. 1.7.(а), $g = -\text{tg } \alpha_0$) [14].

1.4. Адсорбція на межі поділу фаз тверде тіло – розчин

Адсорбція на межі тверде тіло-розчин ускладнюється наявністю третього компонента – середовища (розчинника), молекули якого можуть також адсорбуватися на поверхні адсорбенту і, отже, бути конкурентами молекул адсорбтива. Таким чином, адсорбція цього виду є завжди адсорбцією з суміші. Крім того, адсорбція на межі тверде тіло-розчин завжди ускладнюється взаємодією молекул адсорбтиву з молекулами середовища.

При розгляді адсорбції з розчину на твердому тілі прийнято розрізняти два випадки: адсорбцію неелектролітів, коли адсорбуються молекули адсорбтива, і адсорбцію електролітів, коли вибірково адсорбується один з іонів електроліту [15].

Кількість речовини a , молекулярно адсорбованої 1 g адсорбенту з розчину, зазвичай визначають за рівнянням:

$$a = \frac{(c_0 - c_1)V}{m} \cdot 1000$$

де c_0 і c_1 – початкова і рівноважна концентрації адсорбтива, $\text{моль}/\text{л}$;

V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, л ;

m – маса адсорбенту, г;

1000 – перерахунковий множник (для переведу вимірюваної величини в ммоль/г).

Іноді, коли відома питома поверхня адсорбенту, величину адсорбції відносять до одиниці поверхні (зазвичай до 1 см²) [15].

Вплив природи середовища. Оскільки, як вже було зазначено, при адсорбції з розчину молекули адсорбтиву і середовища є конкурентами, очевидно, чим гірше адсорбується середовище на адсорбенті, тим краще буде відбуватися адсорбція розчиненої речовини. Виходячи з того, що поверхнево-активні речовини володіють малим поверхневим натягом, можна вважати, що чим більший поверхневий натяг самого середовища, тим менше його молекули здатні до адсорбції на твердому тілі і тим краще на ньому адсорбується розчинена речовина. Саме тому адсорбція на твердому тілі зазвичай добре йде з водних розчинів і набагато гірше з розчинів у вуглеводнях, спиртах та інших органічних рідинах з порівняно малим поверхневим натягом.

Вплив властивостей адсорбенту і адсорбтива. На адсорбцію з розчинів полярність впливає наступним чином: неполярні адсорбенти, як правило, краще адсорбують неполярні адсорбтиви, а полярні адсорбенти – полярні адсорбтиви.

Вплив пористості адсорбенту залежить від співвідношення розмірів пор адсорбенту і молекул адсорбтива. При збільшенні пористості адсорбенту адсорбція малих молекул адсорбтиву з розчинів зазвичай зростає, так як дрібнопористі адсорбенти, як правило, мають велику вибіркову дію і вплив хімічної природи поверхні у них підвищений. Однак ця залежність дотримується лише в тому випадку, коли молекули адсорбтива досить малі і можуть легко проникати в пори. Великі молекули адсорбтива не можуть потрапити у вузькі пори адсорбента, і адсорбція зменшується або, в усякому разі, надзвичайно сильно сповільнюється. Результатом цього може бути також відхилення від правила Дюкло-Траубе, тобто зі збільшенням розміру молекул адсорбтиву адсорбція на адсорбентах з вузькими порами не зростає, а падає.

Розглядаючи вплив хімічної природи адсорбтиву на його здатність адсорбуватися на твердому тілі, важко зробити які-небудь узагальнення, так як адсорбційність одного і того ж адсорбтива сильно залежить від полярності адсорбенту і середовища. Все ж, визначаючи вплив на адсорбцію властивостей самого адсорбтива, можна виходити з правила зрівнювання полярності П. А. Ребіндера. Згідно з цим правилом речовина C може адсорбуватись на поверхні поділу фаз A і B в тому разі, якщо наявність речовини C в поверхневому шарі призводить до врівноваження різниці полярностей цих фаз. З правила зрівнювання полярностей також випливає, що чим більше різниця полярностей між розчинною речовиною і розчином, тобто, чим менше розчинність речовини, тим краще вона буде адсорбуватись [16].

З правила П. А. Ребіндера також випливає, що дифільні молекули поверхнево-активної речовини повинні орієнтуватися на межі поділу адсорбент-середовище таким чином, щоб полярна частина молекули була звернена до полярної фази, а неполярна частина – до неполярної. Повітря, якщо воно є однією з фаз, можна вважати неполярною фазою.

Виходячи зі сказаного, можна зробити висновок, що всі полярні гідрофільні поверхні повинні добре адсорбувати поверхнево-активні речовини з неполярних або слабополярних рідин і, навпаки, неполярні гідрофобні поверхні добре адсорбують поверхнево-активні речовини з рідин (наприклад, з водних розчинів). Саме на цьому засноване практичне застосування полярних адсорбентів (силікагель, глини, флоридин) для адсорбції поверхнево-активних речовин з неполярних середовищ і неполярних адсорбентів (вугілля) для адсорбції з полярних середовищ.

Крім загальних положень про вплив природи адсорбтиву на адсорбцію є і ряд приватних правил. Так, зі збільшенням молекулярної ваги здатність речовини адсорбуватися зростає. Саме тому алкалоїди, а також барвники, що володіють зазвичай високою молекулярною масою, добре адсорбуються. Помічено також, що ароматичні сполуки взагалі адсорбуються краще, ніж аліфатичні, а ненасичені сполуки краще, ніж насичені. Нарешті, так само як і при адсорбції на межі розчин-

повітря, при адсорбції жирних кислот і спиртів на твердих поверхнях дотримується відоме правило Траубе [16].

Вплив часу, температури і концентрації розчину. Адсорбція речовини з розчину йде повільніше адсорбції газу, так як зменшення концентрації в граничному шарі може змінюватися тільки шляхом дифузії, що відбувається в рідині в загальному досить повільно. Для прискорення встановлення адсорбційної рівноваги при цьому часто застосовують перемішування системи.

При підвищенні температури адсорбція з розчину зменшується, проте зазвичай в меншій мірі, ніж адсорбція газів. Однак, коли розчинність малорозчинного адсорбтиву в розчиннику зі збільшенням температури підвищується, адсорбція також може зростати внаслідок досягнення значно більш високих концентрацій рівноважного розчину [17].

Значення адсорбції з розчинів в природі і техніці. Адсорбція з розчинів має величезне значення для більшості фізико-хімічних процесів, що відбуваються в рослинних і тваринних організмах. Явища хімічних перетворень при засвоєнні поживних речовин зазвичай починаються з накопичення реагуючих речовин на поверхні природних каталізаторів – ферментів. Проникнення речовин в організм через напівпроникні перегородки також зазвичай починається з явища адсорбції, що відбувається на поверхні поділу.

В техніці молекулярна адсорбція з розчинів отримала дуже широке застосування. Т. В. Ловіц вперше застосував адсорбцію ще в 18 столітті для очищення деревним вугіллям розчинів від різних домішок. В даний час звичайний спосіб освітлення цукрових сиропів здійснюється обробкою їх активованим вугіллям. Масильні оливи також очищають за допомогою спеціальних глин, що діють в якості адсорбенту [18].

Шляхом адсорбції витягують малі кількості речовин, розчинених у великих обсягах рідини. Цим, наприклад, користуються в технології рідкісних елементів.

1.5. Вуглецеві адсорбенти і роль їх структури у вибірковій адсорбції органічних речовин з водних розчинів

Зіставлення енергії дисперсійної взаємодії органічних молекул і молекул води з поверхнею гідрофобного адсорбенту показує, що на межі розділу адсорбент-водний розчин повинні накопичуватися переважно органічні молекули, що є значно більш складними багатоелектронними системами, ніж молекули води. Ситуація корінним чином змінюється, якщо поверхня адсорбенту гідрофільна, тобто містить значне число груп і окремих атомів здатних до утворення водневих зв'язків. У цьому випадку дисперсійна енергія взаємодії органічних молекул з адсорбентом виявляється в 2-2,5 рази менше енергії водневого зв'язку адсорбенту з молекулами води. Відповідно з цим на поверхні розділу гідрофільний адсорбент – водний розчин переважно концентруються молекули води і відношення кількостей молекул органічного компонента і води у рівноважному розчині після адсорбції зростає (явище так званої негативної адсорбції з розчину). Звідси слідує, що в загальному випадку гідрофільні адсорбенти для вибіркової адсорбції органічних речовин з водних розчинів непридатні незалежно від того, наскільки добре вони сорбують ці речовини з парів або паро-газових сумішей. Лише в тих випадках, коли складні органічні молекули містять елементи структури або функціональні групи, здатні взаємодіяти з функціональними групами або атомами поверхні адсорбента за рахунок утворення водневих зв'язків або іон-дипольного тяжіння, застосування гідрофільних полярних адсорбентів може виявитися недоцільним для вирішення технологічних завдань пов'язаних з адсорбцією таких речовин з водних розчинів. В основному ж ефективні адсорбенти органічних сполук з водних розчинів слід шукати серед гідрофобних матеріалів, адсорбція на яких обумовлена переважно дисперсійними силами [19].

Вуглецеві матеріали в цьому відношенні мають особливі переваги, завдяки тому, що їх структура утворена пакетами дегідрогенізованих ароматичних плоских вуглецевих кілець зі сполученими системами sp^2 -зв'язків, що забезпечують інтенсивну дисперсійну взаємодію з молекулами компонентів розчину. Відсутність

атомів водню в цій структурі з ароматичних кілець створює можливість більшого приближення молекул розчиненої речовини до поверхні вуглецевого адсорбенту, ніж наприклад, до атомів вуглецю вуглеводневих ланцюгів полімерних пористих матеріалів [15]. Враховуючи, що енергія дисперсійної взаємодії молекули з твердою поверхнею швидко зменшується зі збільшенням відстані між ними, можна зробити висновок, що енергія адсорбції на вуглецевих матеріалах завжди більше, ніж на будь-яких полімерних або інших високомолекулярних матеріалах, а серед молекул різної будови найсильніше повинні адсорбуватися плоскі молекули ароматичних похідних бензолу. Чим більш розгалужена структура молекули, тим менше число атомів її вуглецевого скелета може одночасно перебувати на мінімальній відстані від поверхні адсорбенту і тим слабкіше взаємодія її з атомами цієї поверхні [19].

1.5.1. Пориста структура промислового активованого вугілля

Активоване вугілля є найбільш сильним адсорбентом розчинених у воді органічних речовин. Пористість вугільних сорбентів складає 60 – 75 %, а питома поверхня 400 – 900 тис. m^2/kg . Пори за своїм розміром підрозділяються на три види: макропори (0,1 – 2 mkm), перехідні пори (0,004 – 0,1 mkm), мікропори (менше 0,004 mkm). Пориста структура всього промислового активного вугілля утворена поєднанням майже однакових обсягів мікро- і макропор (винятком є деревне активоване вугілля, у якого питоми обсяг макропор майже в 4 рази перевищує обсяг мікропор). Мезопори у всього активованого вугілля розвинені слабо. Їх обсяг у вугіллі, отриманого з кам'яновугільної сировини, знаходиться в межах 15-20 % від сумарного обсягу мікро- і мезопор. У активованого вугілля, отриманого з деревної сировини, вміст мезопор дещо вище (до 33 % від суми обсягу мікро- і мезопор). Тим часом, при адсорбції органічних речовин із водних розчинів роль мезопор, особливо мезопор з напівшириною пори до 3-4 nm , велика [20]. На їх поверхні протікає в основному адсорбція таких складних молекул, як молекули ПАР і водорозчинних полімерів, іонів барвників і так далі.

Хімічна активація дозволяє варіювати пористу структуру активного вугілля в значно ширших межах, ніж парогазова. Так, вугілля СКТ і СКТ-3, отримані з торфу, в 2-3 рази відрізняються за вмістом мезопор при практично однаковому вмісті мікропор. Отримане в США методом хімічної активації активоване вугілля з деревної або буро-вугільної сировини володіють сильно розвиненою мезопористістю. Так, отриманий з бурого вугілля адсорбент S-51 має об'єм мезопор $0,75 \text{ дм}^3/\text{кг}$ при об'ємі мікропор $0,12 \text{ дм}^3/\text{кг}$, а об'єм мезопор у отриманого з деревної сировини методом хімічної активації активованого вугілля КВ досягає $1,10 \text{ дм}^3/\text{кг}$ при обсязі мікропор всього $0,09 \text{ дм}^3/\text{кг}$ [21].

Пориста структура адсорбенту в значній мірі визначає його питому витрату при адсорбції розчинених речовин і, отже, впливає на економічність адсорбційної технології. Очевидно, що мікропори, розміри яких менші молекул розчинених речовин, не беруть участь в процесі адсорбції і тому при адсорбції складних молекул органічних речовин (наприклад, при адсорбції ПАР, барвників або полімерів) є марною частиною пористої структури, тоді як при адсорбції щодо невеликих молекул об'єм мікропор становить основну частину адсорбційного обсягу пор адсорбенту. Обсяг занадто широких пор також не використовується повністю для вибіркової адсорбції з водних розчинів, так як вона здійснюється тільки в мономолекулярному шарі розчину на їх поверхні, а питома поверхня пор швидко зменшується зі збільшенням їх діаметра [19]. Оцінка розмірів молекул речовин, що містяться найбільш часто у водних розчинах, які відправляються на адсорбційну очистку, дозволяє визначити раціональні межі розмірів пор адсорбентів.

Міцели ПАР, барвників і гумінових кислот, що виникають в водних розчинах внаслідок асоціації окремих неіонізованих або іонізованих молекул в присутності сильних електролітів, мають лінійні розміри, в більшості випадків не перевищують 10 нм [14].

Таким чином, для вилучення органічних речовин з водних розчинів потрібні адсорбенти з порами, напівширина яких укладається в інтервал $0,5\text{—}10 \text{ нм}$. Отже, не тільки макропористість, але і вміст мезопор, напівширина яких перевищує 10 нм , є явним недоліком пористої структури адсорбенту. Вміст мікропор з напівшириною

менше 0,5 нм також, як правило, марний при адсорбції органічних речовин з розчинів, оскільки такі мікропори недоступні практично для всіх органічних молекул.

Слід зауважити, що в одному технологічному розчині або в стічних водах одного виробництва зазвичай знаходяться або переважно низькомолекулярні, або високомолекулярні речовини або багатомолекулярні асоціати [22]. Тому, ймовірно, було б доцільно мати в розпорядженні технологів не один адсорбент з широким розподілом пор, а по крайній мірі два адсорбенти з відносно вузьким розподілом пор – мікропористий адсорбент з інтервалом від 0,3 до 1,0 нм і мезо-пористий адсорбент з інтервалом від 2 до 5 нм. Структура активних антрацитів досить близька до раціональної пористої структури адсорбентів першого типу.

1.6. Висновки до розділу 1

На основі опрацьованої літератури видно, що адсорбція на межі тверде тіло – розчин контролюється низкою факторів, головні з них: природа поверхні твердого тіла – її хімічних склад, морфологія, наявність заряджених груп; молекулярною структурою розчиненої органічної речовини або ПАР, особливо природою полярної групи і будовою гідрофобної частини; властивостями рідини, з якої іде адсорбція (склад, рН, температура).

Важливим є наявність достовірних методів, які можна використовувати для розрахунку адсорбції органічних речовин різної природи з водних розчинів. Виходячи з цього метою наших досліджень і є використання графічного методу та методу золотого перерізу для розрахунків адсорбції органічних речовин на між фазних поверхнях, що і розглядається в наступних розділах.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

В даній роботі дослідження проводили, використовуючи наступні об'єкти.

Ізобутиловий спирт (2-Метилпропанол-1, ізобутанол) — спирт з формулою $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, безбарвна, горюча рідина з характерним запахом. Він повністю змішується з поширеними органічними розчинниками. Його розчинність у воді становить 8,5 % мас. при 20 °С, 7,5 % мас. при 30 °С, тоді як концентрація насиченого розчину води в ізобутиловому спирті становить 15 % мас. при 20 °С і 17,3 % мас. при 30 °С. [23]

Ізобутиловий спирт застосовується в різних областях і, завдяки низькій вартості, може слугувати заміною бутанолу-1. Він використовується в якості розчинника, добавки до нітроцелюлози і гум, осушувача, компонента чорнила для друку [24].

Ізопропіловий спирт (2-пропанол, пропан-2-ол, ізопропанол, диметилкарбінол) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ — безбарвна, летка, легкозаймиста рідина з характерним спиртовим запахом, що нагадує суміш етанолу та ацетону, із трохи гіркуватим смаком. Найпростіший вторинний одноатомний спирт аліфатичного ряду [25].

Ізопропіловий спирт, завдяки простій хімічній формулі, невеликій вартості і визначним властивостям, затребуваний різними сферами промисловості та людської діяльності. Для різних цілей він активно застосовується в таких основних галузях:

- лакофарбова промисловість (є допоміжним розчинником нітро-, ацетил- і етилцелюлози, а також нітролаків);
- нафтопереробка (розчиняє карбамід, служить екстрагентом у селективній екстракції нафтових кислот, а також таким, що підвищує якість, антикорозійні властивості і температуру застигання, додатком до мастил);

- авіація (стабілізує бензин і антизамерзач);
- лісохімічна сфера (застосовується для відділення від деревини смол);
- паперова галузь (виступає розчином для офсетного друку);
- автомобільна промисловість (допомагає вилучати воду з бензину в паливних баках, виконує роль антифризу в радіаторах, є одним з основних складників гальмівних і склоомивальних рідин) [26].

Але і це далеко не все. Ізопропанол використовують замість етилового спирту в косметології та парфумерії, в меблевій, хімічній і харчовій промисловості, в побутовій хімії і при виготовленні товарів особистої гігієни, для очищення оргтехніки і у виробництві поліетилену. Завдяки порівняно низькій токсичності, ІПС прогнозовано знайшов чимале поширення в медицині (в якості дезінфікуючого засобу, антисептика для медсерветок, компонента профілактичних засобів від отиту).

Додецилсульфат натрію (НДДС), синонімічно лаурилсульфат натрію, являє собою синтетичну органічну сполуку з формулою $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$. Це аніонна поверхнево-активна речовина, натрієва сіль лаурилсірчаної кислоти.

Порошок білого кольору, горючий, температура самозаймання 310,5 °С. Розчинність у воді — не менше 130 г/л (при 20 °С). У водних розчинах утворює стійку піну [27].

Використовується в якості речовини з яскраво вираженими миючими властивостями. Застосування йому знайдено в фармакології, косметології, промисловості. Лаурилсульфат натрію є найпоширенішою поверхнево-активною речовиною. Практично всі очищаючі рецептури включають до свого складу лаурилсульфат натрію. Це і зубні пасти, шампуні, гелі для душу, миючі та чистячі засоби для дому. У промисловості лаурилсульфат натрію застосовується як пом'якшувальний засіб, при виробництві машинних масел і інших продуктів, в яких необхідна стійка піна.

Цетилтриметиламонію бромід (ЦТАБ) – $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ – катіонна поверхнево-активна речовина, кристалічний порошок білого кольору, який при 20 °С добре розчиняється у воді, але при пониженні температури можуть випадати кристали.

Використовується в продуктах по догляду за шкірою і волоссям. Він запобігає накопиченню статичної електрики, що є причиною неслухняного волосся. Цетилтриметиламонію бромід також діє як консервант.

Активоване деревинне вугілля БАУ-А – горюча речовина з температурою тління в шарі вугілля нижче 240 °С.

Пил вугілля з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші: нижня концентраційна межа спалаху $(106 \pm 7) \text{ г/м}^3$, температура самоспалаху суміші – не нижче 520 °С, максимальний тиск вибуху – $(650 \pm 60) \text{ кПа}$, мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню – не більше 14 % об. [28].

Активоване вугілля БАУ-А виготовляється з екологічно чистої сировини (деревина берези) під дією водяної пари при температурі 800 – 950 °С з наступним дробінням. Даний сорбент являє собою пористий матеріал. Має сильно розвинуту загальну пористість, широкий діапазон пор і значну величину питомої поглинаючої поверхні. Такі характеристики дають можливість ефективного використання БАУ-А для очищення рідкого середовища від широкого спектру домішок (від дрібних, співрозмірних з молекулами йоду, до молекул жирів, олив, нафтопродуктів, хлорорганічних сполук та ін.).

Активоване деревинне вугілля марки БАУ-А використовується для очищення питної води і харчових продуктів, у якості завантаження малогабаритних фільтрів та фільтрів доочищення, очищення алкогольних напоїв, парового конденсату та стічних вод. Активоване вугілля БАУ-А виготовляється згідно ГОСТ 6217-74 [28]. Технічні характеристики вугілля марки БАУ-А наведені в табл. 2.1.

При пересипанні деревинного подрібненого активованого вугілля виділяється вугільний пил. Він не токсичний, але при потраплянні у великій кількості в легені людини викликає захворювання.

Технічні характеристики вугілля БАУ-А

Найменування показника	Норма показника
Зовнішній вигляд	Зерна чорного кольору без механічних включень
Адсорбційна активність по йоду, мг/г	750
Сумарний об'єм пор по воді, $\text{см}^3/\text{г}$	1,6
Насипна густина, г/дм^3	240
Фракційний склад	
більше 3,6 нм , %	2,5
3,6 – 1,0 нм , %	95,5
менше 1,0 нм , %	2,0
Масова частка золи, %	6
Масова частка вологи, %	10
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	740-840

Активоване вугілля марки NORIT SA4 PAH порошкоподібне, розроблене спеціально для очищення харчових олив та жирів. Це вугілля найкраще підходить для видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (polycyclic aromatic hydrocarbons PAH).

NORIT SA4 PAH являє собою активоване водяною парою вугілля, затримує біля 70 кг оливи на 100 кг вугілля. Основні технічні характеристики наведені в табл. 2.2. Дана марка активованого вугілля виробляється Американською компанією «Activated Carbon», виробниками також є Голландія, Індія, Китай.

Вугілля вологої активації адсорбує кисень з повітря, тому при низьких концентраціях кисню воно є вибухонебезпечним. У ємностях, які містять активоване вугілля, концентрація кисню повинна бути чітко визначеною і всі роботи повинні проводитися в межах допустимої концентрації кисню [29].

Таблиця 2.2.

Технічні характеристики вугілля активованого марки NORIT SA4 PАН

Найменування показника	Показник
Зовнішній вигляд	Зерна чорного кольору
Фракційний склад:	
зерна діаметром 10, <i>мкм</i>	3
зерна діаметром 50, <i>мкм</i>	20
зерна діаметром 90, <i>мкм</i>	140
Адсорбційний коефіцієнт легких фракцій	4
Адсорбційний коефіцієнт важких фракцій	10
Вміст вологи, %	3
Насипна густина, г/дм^3	510
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	900

При роботі з активованим вугіллям NORIT потрібно використовувати захисне оснащення (вентиляційні шафи, захисні маски тощо) та потрібно уникати надмірного вдихання вугільного пилу. Вдихання пилу протягом тривалого часу може призвести до ушкодження дихальних шляхів.

2.2. Методи дослідження

В роботі використовувались методи визначення адсорбції на межі поділу фаз рідина – газ та тверде тіло – розчин.

2.2.1. Метод визначення параметрів адсорбційного процесу на границі поділу фаз рідина – газ

Зміну концентрації компонента в поверхневому шарі, порівняно з об'ємною фазою, називають адсорбцією. Її кількісною мірою є величина надлишкового компонента на одиницю поверхні:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{S}, \text{ моль/м}^2 \quad (2.1)$$

Робота, яку необхідно витратити для збільшення поверхні рідини на одиницю, називається поверхневим натягом. Поверхневий натяг можна розглядати також як силу, що діє на одиницю довжини контуру, який обмежує поверхню та намагається її скоротити по дотичній до поверхні. Розмірність поверхневого натягу Дж/м² або Н/м.

Робота утворення нової поверхні, яка здійснюється системою в умовах ізотермічного та оборотного процесу (максимальна робота) відбувається за рахунок зміни ізохорно-ізотермічного потенціалу:

$$-A_{\max} = \Delta F, \quad (2.2)$$

а для одиниці поверхні (S):

$$-\frac{A_{\max}}{S} = \frac{\Delta F}{S} = \sigma \quad (2.3)$$

Таким чином, поверхневий натяг представляє собою вільну енергію одиниці поверхні.

Запас вільної поверхневої енергії гетерогенної системи з міжфазною поверхнею поділу S дорівнює:

$$F = \sigma \cdot S \quad (2.4)$$

Самочинне прагнення до зменшення F системи може бути реалізоване або шляхом зменшення міжфазної поверхні (наприклад, при коагуляції), або за рахунок зменшення поверхневого натягу розчину. Якщо розчинена речовина здатна зменшувати поверхневий натяг розчину, то вона буде концентруватись (адсорбуватись) у поверхневому шарі. Такі речовини називаються поверхнево-активними (ПАР) [30].

Зв'язок між адсорбцією та поверхневим натягом виражається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{C \cdot d\sigma}{RT \cdot dC}, \quad (2.5)$$

де Γ – питома адсорбція розчиненої речовини, *моль/м²*;

C – об'ємна концентрація розчиненої речовини;

σ – поверхневий натяг розчину, *Дж/м²*;

R – універсальна газова стала;

T – температура, *К*.

Похідна $d\sigma/dc$ (зміна поверхневого натягу з концентрацією) називається поверхневою активністю розчиненої речовини. Якщо із збільшенням концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг зменшується, тобто $d\sigma/dc < 0$, то адсорбція позитивна ($\Gamma > 0$) і ПАР накопичується в поверхневому шарі розчину. Якщо розчинена речовина збільшує поверхневий натяг ($d\sigma/dc > 0$), то адсорбція негативна ($\Gamma < 0$) і концентрація речовини у поверхневому шарі менша, ніж в об'ємній фазі розчину. Такі речовини називаються поверхнево-інактивними (ПІАР).

Зміна поверхневого натягу розчину порівняно з поверхневим натягом розчинника σ_0 описується емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B \ln(1 + AC), \quad (2.6)$$

де A і B – емпіричні константи;

C – концентрація ПАР.

Продиференціювавши рівняння (3.6) та підставивши значення $d\sigma/dC$ у рівняння Гіббса (3.5), отримаємо:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \cdot \frac{A}{1 + AC} \quad \text{та} \quad \Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{AC + 1} \quad (2.7)$$

При збільшенні концентрації розчину

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty} = \frac{B}{RT}, \quad (2.8)$$

де Γ_{∞} – питома адсорбція при максимальному заповненні поверхні, яка називається граничною питомою адсорбцією.

Звідси константа B у рівнянні Шишковського дорівнює:

$$B = \Gamma_{\infty} R \cdot T \quad (2.9)$$

Відповідно,

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{AC}{AC + 1} \quad (2.10)$$

і переходить у рівняння Ленгмюра, яке в науковій літературі частіше всього представлено у вигляді:

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.11)$$

Значення поверхневого надлишку Γ в цьому випадку практично співпадає з абсолютною кількістю адсорбованої речовини a в поверхневому шарі, тому що концентрація адсорбата у газовій фазі (а також у розведеному розчині) дуже мала порівняно з концентрацією у адсорбційному шарі.

Константа K у рівнянні Ленгмюра (2.11) має той самий зміст, що й константа A в рівнянні Шишковського (2.6) і характеризує енергію адсорбованої речовини на границі поділу фаз.

Використовуючи рівняння Ленгмюра, можна розрахувати граничне (максимальне) значення адсорбції $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ на межі рідина – повітря. Розрахунок повної ізотерми адсорбції $a = f(C)$ можна провести за допомогою рівняння Шишковського за експериментально знайденою ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(C)$.

З теорії Ленгмюра випливає, що при досягненні граничної адсорбції на

поверхні розчину утворюється насичений мономолекулярний шар з молекул ПАР (рис.2.1). Це дозволяє розрахувати розміри молекул ПАР за величиною $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ (кмоль/м²).

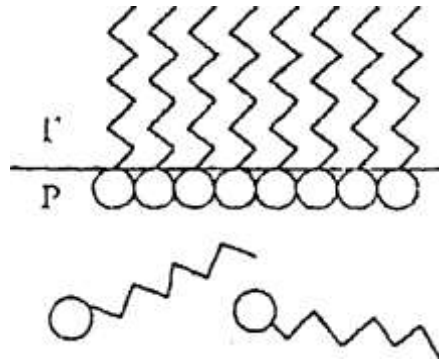


Рис.2.1 Схема утворення насиченого адсорбційного моношару на поверхні води

Площа, яку займає одна молекула в адсорбційному моношарі дорівнює:

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty} \cdot N} \quad (2.12)$$

Довжина молекули l (або товщина адсорбційного шару) обчислюється за формулою:

$$l = \frac{V_0}{S_0} = \frac{M}{\rho \cdot N} \cdot a_{\infty} \cdot N = \frac{a_{\infty} \cdot M}{\rho} \quad (2.13)$$

де V_0 – об'єм однієї молекули ПАР, м³;

M – молярна маса, кг/кмоль;

ρ – густина, кг/м³;

N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹) [23].

2.2.2. Методика визначення поверхневого натягу поверхнево-активних речовин

Для визначення поверхневого натягу використовуємо метод підрахунку крапель (сталагмометричний) [30]. В цьому методі застосовують прилад, який називається сталагмометром. Він представляє собою піпетку, що закінчується капіляром та має дві риски, що обмежують нижню кульку сталагмометра (рис. 2.2). Для визначення поверхневого натягу розчин ізобутилового спирту затагують у прилад вище верхньої мітки і дозволяють вільно витікати.

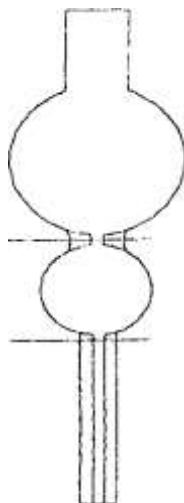


Рис. 2.2. Сталагмометр

Коли меніск рідини опуститься до верхньої мітки, починають рахувати краплі. Підрахунок ведуть до тих пір, поки меніск не дійде до нижньої мітки. Таким чином визначають число крапель, утворених при витіканні певного об'єму рідини, обмеженого двома мітками. Об'єм краплі рідини тим більший (відповідно, число крапель тим менше), чим більший її поверхневий натяг σ і, відповідно, менша густина ρ .

За допомогою сталагмометра проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають σ досліджуваної рідини за відомим поверхневим натягом стандартної рідини σ_0 . За стандартну рідину беруть воду. Значення σ_0 для води при різних температурах наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

Поверхневий натяг води при різних температурах

$t, ^\circ C$	16	18	19	20	21	22	23	25
$\sigma_0 \cdot 10^3,$ $Дж/м^2$	73.7	73.1	72.9	72.7	72.6	72.4	72.3	72.0

Визначивши число крапель для води n_0 та для досліджуваної рідини n , знаючи густину рідин та поверхневий натяг води σ_0 , розраховують поверхневий натяг досліджуваної рідини за рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n} \quad (2.14)$$

При визначенні поверхневого натягу сталагмометричним методом, спочатку визначають число крапель для дистильованої води n_{H_2O} , а потім число крапель для робочих розчинів n в порядку збільшення концентрації. Вимірювання проводять тричі, так щоб результати співпадали між собою. Густина розчинів ПАР, зважаючи на малі концентрації, приймають рівною густині води; тому розрахункова формула для визначення поверхневого натягу набуває вигляду [30]:

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{n} \quad (2.15)$$

2.2.3. Методика визначення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз тверде тіло – розчин

Для проведення роботи в добре вимитих та пронумерованих мірних колбах готують розчини ПАР різних концентрацій.

Далі у конічні колби місткістю 250 *мл* наливають по 25 *см³* розчину ПАР різних концентрацій та додають однакові наважки (зважені на технічних терезах з точністю до 0,01 *г*) твердого сорбенту. Для встановлення адсорбційної рівноваги ПАР з вугіллям колби періодично збовтують протягом 60 *хв*. Після чого їм дають відстоятися 10–15 *хв*. Вміст колб фільтрують крізь складані паперові фільтри в пронумеровані пробірки, причому перед фільтруванням фільтр промиваємо 5–7 *мл* розчину та зливаємо їх, оскільки фільтр також є адсорбентом і може забирати з розчину ПАР, що призводить до похибки експерименту.

Користуючись сталагмометричним методом, визначають поверхневий натяг розчинів, які було відфільтровано. Фіксують температуру повітря під час проведення дослідження. Спочатку визначають число крапель для дистильованої води, а потім для розчинів ПАР у порядку збільшення їх концентрації.

Визначивши значення констант в рівнянні Шишковського *A* та *B*, поверхневий натяг води при температурі досліду σ_0 та поверхневий натяг розчинів після адсорбції σ , рівноважні концентрації ПАР розраховують за допомогою рівняння Шишковського, кмоль/*м³*:

$$C = \frac{\exp\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{B}\right) - 1}{A} \quad (2.16)$$

де σ_0 – поверхневий натяг води;

σ – поверхневий натяг фільтрату після адсорбції ПАР на дисперсному сорбенті.

Після цього:

$$a_{\text{експ}} = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2.17)$$

де C_0 – вихідна концентрація розчину;

C – концентрація фільтрату після адсорбції на твердому сорбенті;

m – маса сорбенту;

V – об'єм розчину.

Будують залежність $C/a = f(C)$, знаходять граничне значення питомої адсорбції як котангенс кута нахилу прямої до осі абсцис та згідно з рівнянням (2.5) розраховують питому поверхню адсорбенту [30].

2.2.4. Метод золотого перерізу

Практична реалізація алгоритму методу золотого перерізу ґрунтується на відшуванні мінімуму цільової функції F – суми квадратів відхилень експериментальних значень від розрахованих за теоретичним рівнянням [31].

Пошук за допомогою методу золотого перерізу ґрунтується на розбитті відрізка прямої на дві частини, відношення яких дорівнює золотому перерізу. Метод золотого перерізу використовує два дроби Фібоначі:

$$F_1 = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} \approx 0,38 \quad \text{і} \quad F_2 = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \approx 0,62$$

Зауважимо, що $F_1 = (F_2)^2$ і $F_1 + F_2 = 1$.

Виконувати розрахунки та математичне опрацювання експериментальних даних згідно з таким методом оптимізації зручно в середовищі MS EXCEL, реалізуючи наведений раніше алгоритм створенням програми за допомогою вбудованої в MS EXCEL мови програмування Visual Basic.

Згідно з алгоритмом методу золотого перерізу для розрахунку невідомого коефіцієнта рівняння потрібні такі дані:

— початкові граничні значення параметра a (a_{\min} та a_{\max});

- експериментальні дані (y_i та x_i);
- кількість n експериментальних точок;
- точність визначення значення параметра a .

При вивченні явищ адсорбції з водних розчинів за допомогою даних щодо концентраційної залежності поверхневого натягу розчину використовують рівняння Шишковського (2.6).

Константа B в рівнянні Шишковського має той самий зміст, що й константа K в рівнянні Ленгмюра, і характеризує енергію адсорбованої речовини на межі поділу фаз.

Позначивши $K = b$; $\Gamma_{\infty}RT = a$; $C = x$; $\sigma - \sigma_0 = y$, рівняння Шишковського можна подати у вигляді:

$$a \ln(1 + bx) = y \quad (2.18)$$

Це рівняння є лінійним відносно a і не лінійним відносно b , тому при визначенні значень a і b можна комбінувати метод найменших квадратів (для аналітичного розрахунку значень a) із методом золотого перерізу. Метод золотого перерізу використовуємо для визначення b , узявши до уваги, що для різних значень b , які визначаються в програмі золотого перерізу, значення a можна розрахувати методом найменших квадратів аналітично.

За допомогою методу найменших квадратів за відомими x_i та y_i будемо розраховувати коефіцієнт a рівняння (значення коефіцієнта b підбирає програма згідно з методом золотого перерізу) за умови, що сума квадратів відхилень експериментальних значень від розрахованих є мінімальною:

$$F_{мету} = \sum_{i=1}^n (y_i - a \cdot \ln(1 + b \cdot x_i))^2 = \min, \text{ або } \frac{\partial F_{мету}}{\partial a} = 0.$$

Звідси маємо [31]:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i \cdot \ln(1 + b \cdot x_i))}{\sum_{i=1}^n (\ln(1 + b \cdot x_i))^2} \quad (2.19)$$

Таким чином можна обробляти залежності поверхневого натягу досліджуваних розчинів (спиртів) від концентрації в результаті адсорбції ПАР на межі поділу рідина – газ.

2. 3. Висновки до розділу 2

Використовуючи описані об'єкти та методи досліджень, були проведені експериментальні визначення та розрахунки термодинамічних характеристик процесів адсорбції органічних речовин з водних розчинів на міжфазних поверхнях, які описані в розділі 3.

РОЗДІЛ 3

ВИДАЛЕННЯ РОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГІЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ МАРОК: NORIT SA4 PАН, БАУ-А

3.1. Визначення поверхневого натягу ізобутилового та ізопропілового спиртів на межі поділу фаз розчин – повітря

Для приготування водного розчину ізобутилового спирту з концентрацією $0,2 \text{ кмоль/м}^3$ піпеткою відбирали $9,25 \text{ см}^3$ ізобутилового спирту (чда) з концентрацією 99,99 % і швидко випускали під воду в колбі на 500 см^3 , яка була попередньо наполовину заповнена дистильованою водою, потім доводили дистильованою водою до мітки, щільно закривали пробкою, перемішували і залишали на 24 год.

Для приготування ізопропілового спирту з концентрацією $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ піпеткою відбирали $19,14 \text{ см}^3$ ізопропілового спирту (чда) з концентрацією 99,99 % і виконуємо аналогічні дії, як у випадку з ізобутиловим спиртом.

Наступним кроком було приготування робочих розчинів ізобутилового спирту з концентраціями: 0,01; 0,02; 0,035; 0,05; 0,065; 0,08; 0,1; 0,125; 0,15; 0,17; 0,2 – кмоль/м^3 , та ізопропілового спирту з концентраціями: 0,01; 0,02; 0,035; 0,05; 0,065; 0,08; 0,1; 0,15; 0,25; 0,35; 0,5 – кмоль/м^3 , які готували в окремих пронумерованих мірних колбах шляхом послідовного розведення вихідного розчину.

Далі приступали до визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом, який описаний в п. 2.2.1. Отримані експериментальні дані та розраховані значення поверхневого натягу занесено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Експериментальні дані та результати обчислень поверхневого натягу розчинів
ізобутилового та ізопропілового спиртів

Ізобутиловий спирт			Ізопропіловий спирт		
$C, \text{кмоль/м}^3$	Середнє число крапель, n	$\sigma, \text{Дж/м}^2$	$C, \text{кмоль/м}^3$	Середнє число крапель, n	$\sigma, \text{Дж/м}^2$
0	38	0,0720	0	37,5	0,0731
0,01	39,33	0,0696	0,01	38	0,0721
0,02	41	0,0667	0,02	38,5	0,0712
0,035	43	0,0636	0,035	39	0,0703
0,05	45	0,0608	0,05	39,5	0,0694
0,065	46,33	0,0590	0,065	40,33	0,0680
0,08	48	0,0570	0,08	40,67	0,0674
0,1	50	0,0547	0,1	41,67	0,0658
0,125	52,33	0,0523	0,15	43	0,0637
0,150	54,33	0,0504	0,25	45,67	0,0600
0,175	56,67	0,0483	0,35	48,17	0,0569
0,2	58	0,0472	0,5	51,17	0,0536

За даними табл. 3.1 побудовано концентраційні ізотерми поверхневого натягу ізобутилового (рис.3.1) та ізопропілового (рис.3.2) спиртів на межі поділу фаз розчин-повітря. Для подальших обчислень, використовували апроксимовані значення, які брали безпосередньо із кривих залежностей $\sigma = f(C)$ і позначали $\sigma_{анр.}$.

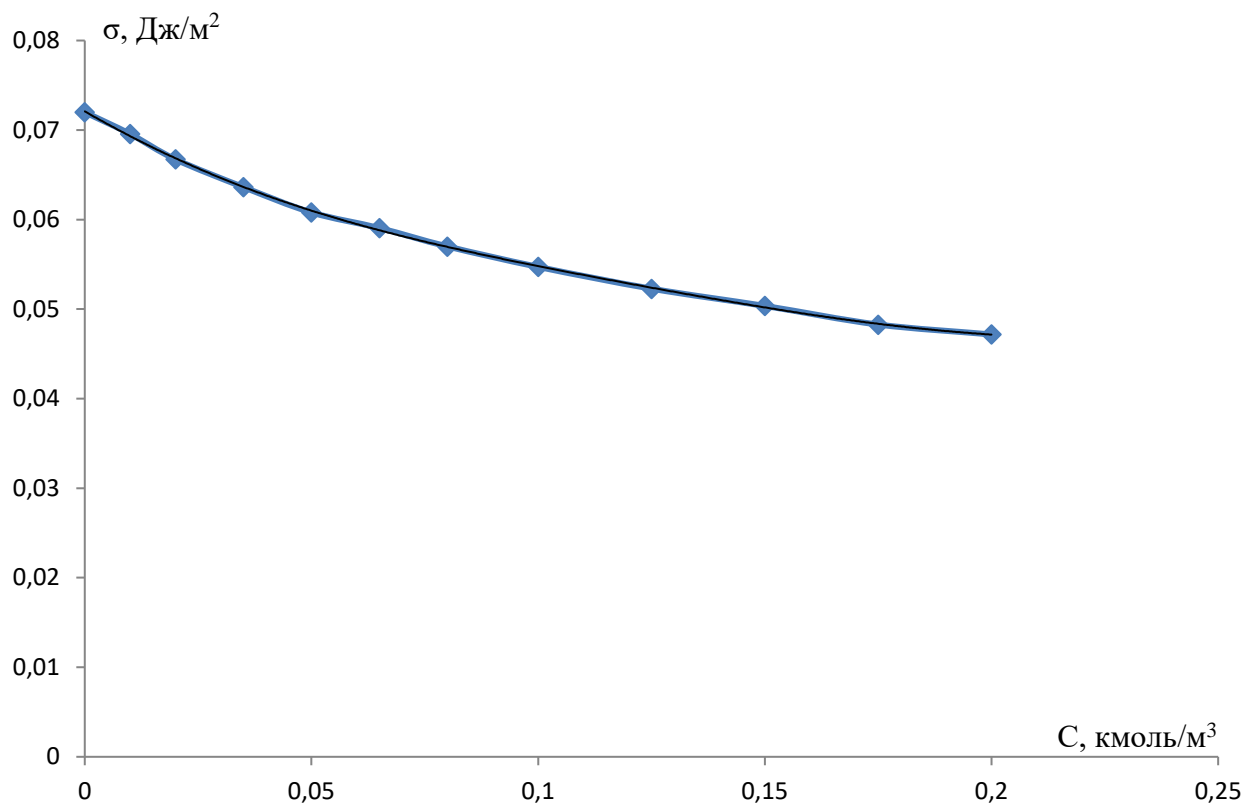


Рис. 3.1. Залежність поверхневого натягу від концентрації ізобутилового спирту

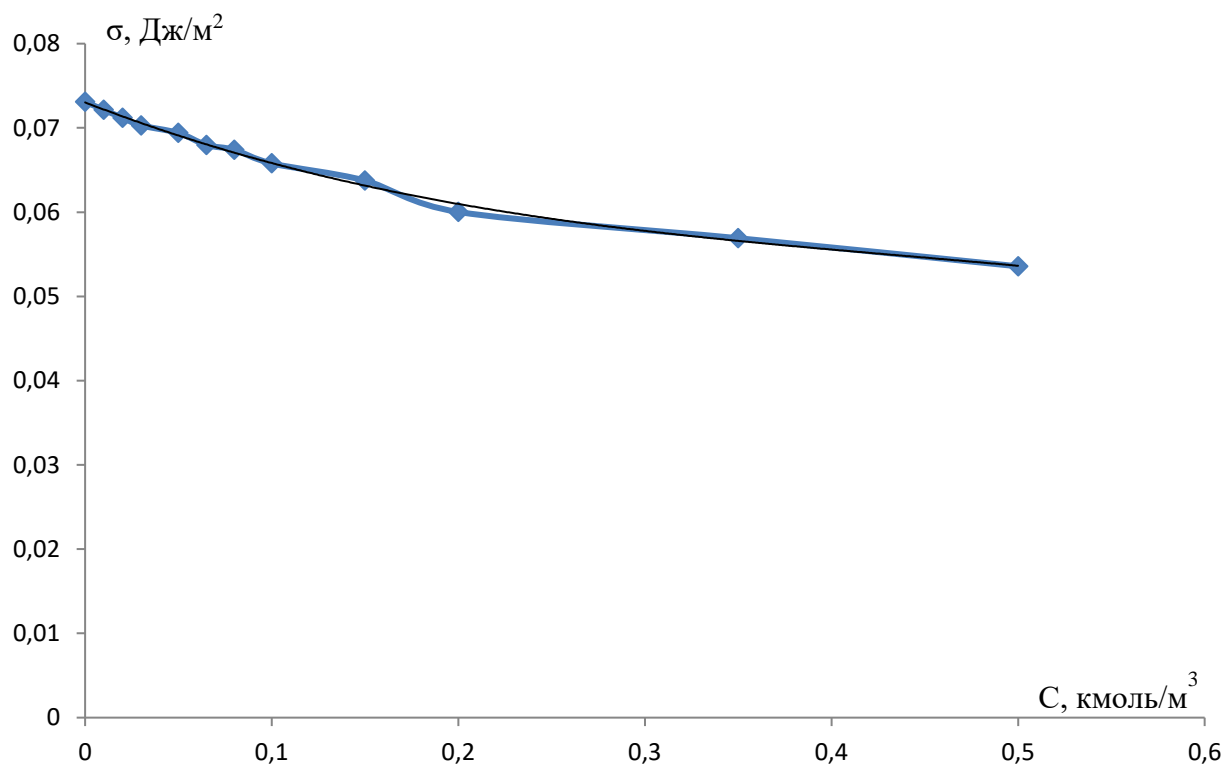


Рис. 3.2. Залежність поверхневого натягу від концентрації ізопропілового спирту

З графіків видно, що визначення поверхневого натягу ізобутилового спирту було проведено досить точно, так як явних відхилень апроксимованої кривої з експериментальними значеннями – не спостерігаємо, і лише незначні відхилення наявні для ізопропілового спирту. Також видно, що дані спирти не значно знижують поверхневий натяг розчинів.

3.2. Розрахунок термодинамічних характеристик на межі поділу фаз водні розчини ізобутилового та ізопропілового спиртів – повітря графічним методом

3.2.1. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу ізобутилового спирту на межі поділу фаз розчин – повітря графічним методом

Для розрахунку питомої адсорбції Γ за рівнянням Гіббса (2.5) величину похідної можна замінити відношенням кінцевих величин:

$$\Gamma = -\frac{C_{сер}}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (3.1)$$

де $C_{сер}$ — середнє арифметичне з відповідних двох сусідніх величин: $C_{сер} = 1/2(C_1 + C_2)$; $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль/К); $\Delta\sigma$ та ΔC різниця між поверхневими натягами та концентраціями двох сусідніх розчинів. Розраховані за рівнянням (2.5) значення Γ зведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Величини поверхневого натягу та адсорбції на границі поділу фаз водний розчин ізобутилового спирту – повітря

C , кмоль/м ³	ΔC , кмоль/м ³	$C_{сер}$, кмоль/м ³	σ Дж/м ²	$\sigma_{анр}$ Дж/м ²	$\Delta\sigma$, Дж/м ²	$\Delta\sigma/\Delta C$	$\Gamma \cdot 10^{-9}$ кмоль/м ²
0	0,01	0,005	0,0720	0,0720	-0,0026	-0,26	0,52
0,01	0,01	0,015	0,0696	0,0694	-0,0025	-0,25	1,51

C , кмоль/м ³	ΔC , кмоль/м ³	$C_{сер}$, кмоль/м ³	σ Дж/м ²	$\sigma_{анр}$ Дж/м ²	$\Delta\sigma$, Дж/м ²	$\Delta\sigma/\Delta C$	$\Gamma \cdot 10^{-9}$ кмоль/м ²
0,02	0,015	0,0275	0,0667	0,0669	-0,0033	-0,22	2,44
0,035	0,015	0,0425	0,0636	0,0636	-0,0026	-0,173	2,97
0,05	0,015	0,0575	0,0608	0,0610	-0,0022	-0,147	3,41
0,065	0,015	0,0725	0,0590	0,0588	-0,0018	-0,12	3,51
0,08	0,02	0,09	0,0570	0,0570	-0,0023	-0,115	4,18
0,1	0,025	0,1125	0,0547	0,0547	-0,0024	-0,096	4,36
0,125	0,025	0,1375	0,0523	0,0523	-0,0021	-0,084	4,66
0,150	0,025	0,1625	0,0504	0,0502	-0,0018	-0,072	4,72
0,175	0,025	0,1875	0,0483	0,0484	-0,0016	-0,064	4,85
0,2			0,0472	0,0468			

Побудовано графік залежності $\Gamma = f(C_{сер})$ (рис.3.3), звідки знаходимо Γ_{max} .

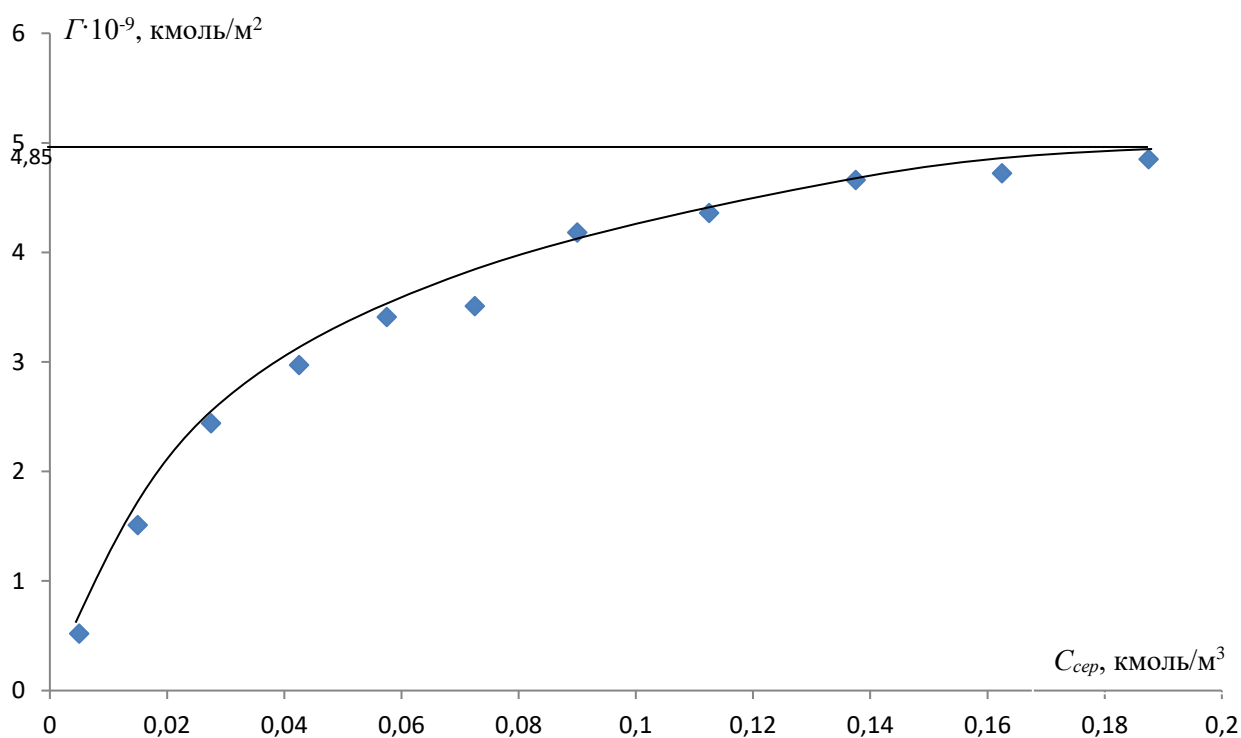


Рис.3.3. Графік залежності питомої адсорбції від концентрації водного розчину ізобутилового спирту

Як бачимо з підвищенням концентрації плавно зростає адсорбція, а при концентрації $0,2 \text{ кмоль/м}^3$ вона наближається до свого максимуму і плавно виходить на плато, де набуває максимальної адсорбції, яка становить $\Gamma_{\max} = 4,85 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$.

Значення граничної адсорбції $\Gamma_{\infty}(a_{\infty})$ та константи K в рівнянні Ленгмюра (або A в рівнянні Шишковського) було визначено користуючись лінійною формою рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K \cdot a_{\infty}} + \frac{C}{a_{\infty}} \quad (3.2),$$

будуючи при цьому залежність в координатах $C_{\text{сер}}/\Gamma - C_{\text{сер}}$. (рис.3.4).

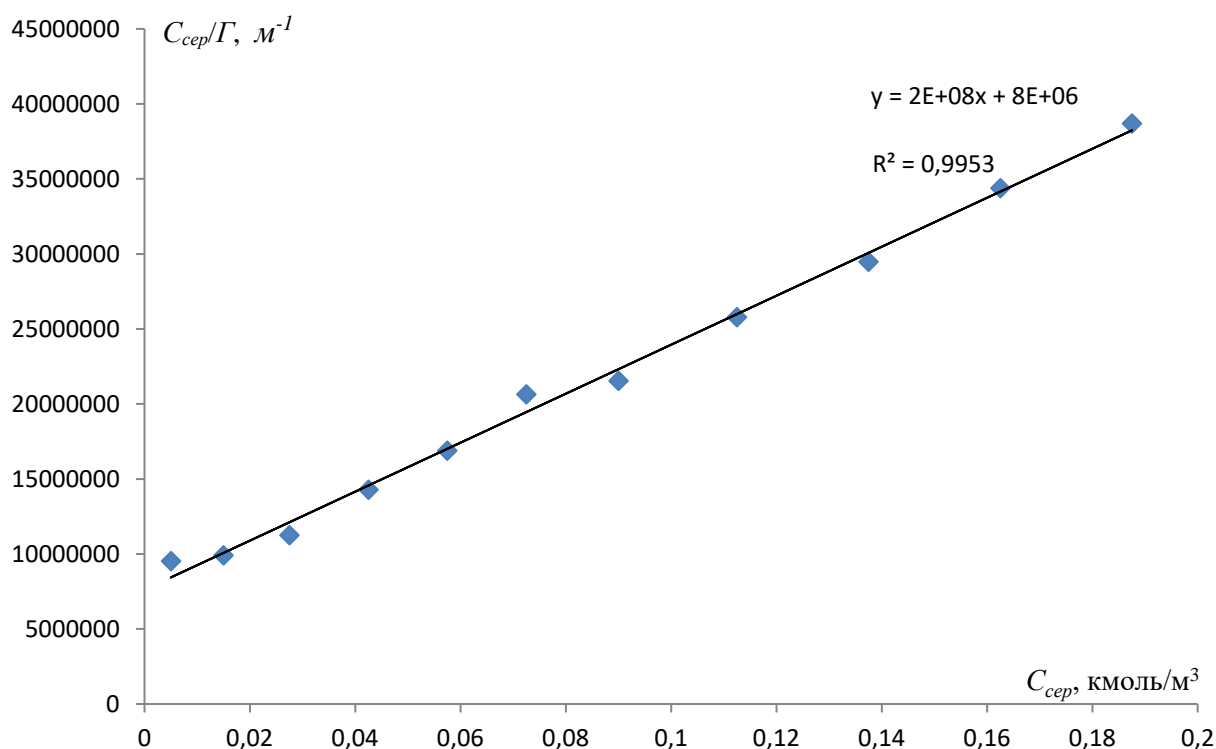


Рис.3.4. Лінійна залежність $C_{\text{сер}}/\Gamma$ від $C_{\text{сер}}$ процесу адсорбції ізобутилового спирту на межі поділу фаз розчин-повітря

За даною лінійною залежністю визначено граничну адсорбцію Γ_{∞} . а також константу адсорбційної рівноваги K , виходячи з міркувань, що тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $1/\Gamma_{\infty}$, а відрізок, який відтинає пряма на осі ординат, дорівнює $1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$. Необхідно при цьому використовувати величини відрізків у

масштабах відповідних осей.

$$\operatorname{tg} \alpha = 2 \cdot 10^8;$$

$$\Gamma_{\infty} = 1/a = 1/2 \cdot 10^8 = 5 \cdot 10^{-9};$$

$$A = K = 1/(5 \cdot 10^{-9} \cdot 8 \cdot 10^6) = 25.$$

Визначивши таким чином константи рівняння $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ та K , було розраховано константу взаємодії між молекулами в поверхневому шарі B , так звану константу «адсорбат-адсорбат» з рівняння Шишковського (2.9)

$$B = 5 \cdot 10^{-9} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 295 = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2.$$

Ступінь заповнення моношару:

$$X = (\Gamma_{\max} \cdot 100) / \Gamma_{\infty} = (4,85 \cdot 10^{-9} \cdot 100) / 5 \cdot 10^{-9} = 97\%.$$

За формулами (2.12) та (2.13) розраховано площу, яку займає одна молекула ПАР у насиченому моношарі та товщину адсорбційного шару.

Значення молярної маси та густини спирту, необхідні для розрахунків наведені нижче.

Назва	Молярна маса, кг/кмоль	ρ , кг/м ³
Ізобутиловий спирт	74.1	800

Площа, яку займає одна молекула ПАР у насиченому моношарі:

$$S_0 = 1/(5 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}) = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2;$$

Товщина адсорбційного шару:

$$\delta = 1 = (5 \cdot 10^{-9} \cdot 74,1) / 800 = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

3.2.2. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу ізопропілового спирту на межі поділу фаз розчин – повітря графічним методом

Розраховані за рівнянням (2.5) значення Γ зведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Величини поверхневого натягу та адсорбції на границі поділу фаз водний розчин ізопропілового спирту – повітря

$C,$ кмоль/м^3	$\Delta C,$ кмоль/м^3	$C_{\text{сер}},$ кмоль/м^3	σ Дж/м ²	$\sigma_{\text{анр}}$ Дж/м ²	$\Delta\sigma,$ Дж/м ²	$\Delta\sigma/\Delta C$	$\Gamma \cdot 10^{-9}$ кмоль/м^2
0	0,01	0,005	0,0731	0,0731	-0,00096	-0,0962	0,2
0,01	0,01	0,015	0,0721	0,0721	-0,00074	-0,0738	0,46
0,02	0,015	0,0275	0,0712	0,0714	-0,00111	-0,07413	0,84
0,035	0,015	0,0425	0,0703	0,0703	-0,00109	-0,07253	1,27
0,05	0,015	0,0575	0,0694	0,0692	-0,001	-0,06667	1,59
0,065	0,015	0,0725	0,0680	0,0682	-0,001	-0,06667	2
0,08	0,02	0,09	0,0674	0,0672	-0,0012	-0,06	2,23
0,1	0,05	0,125	0,0658	0,0660	-0,0024	-0,048	2,48
0,15	0,1	0,2	0,0637	0,0636	-0,0038	-0,038	3,14
0,25	0,1	0,3	0,0600	0,0598	-0,0027	-0,027	3,35
0,35	0,15	0,425	0,0569	0,0571	-0,00353	-0,02353	4,13
0,5			0,0536	0,0536			

За отриманими даними побудовано графік залежності $\Gamma = f(C_{\text{сер}})$ (рис.3.5).

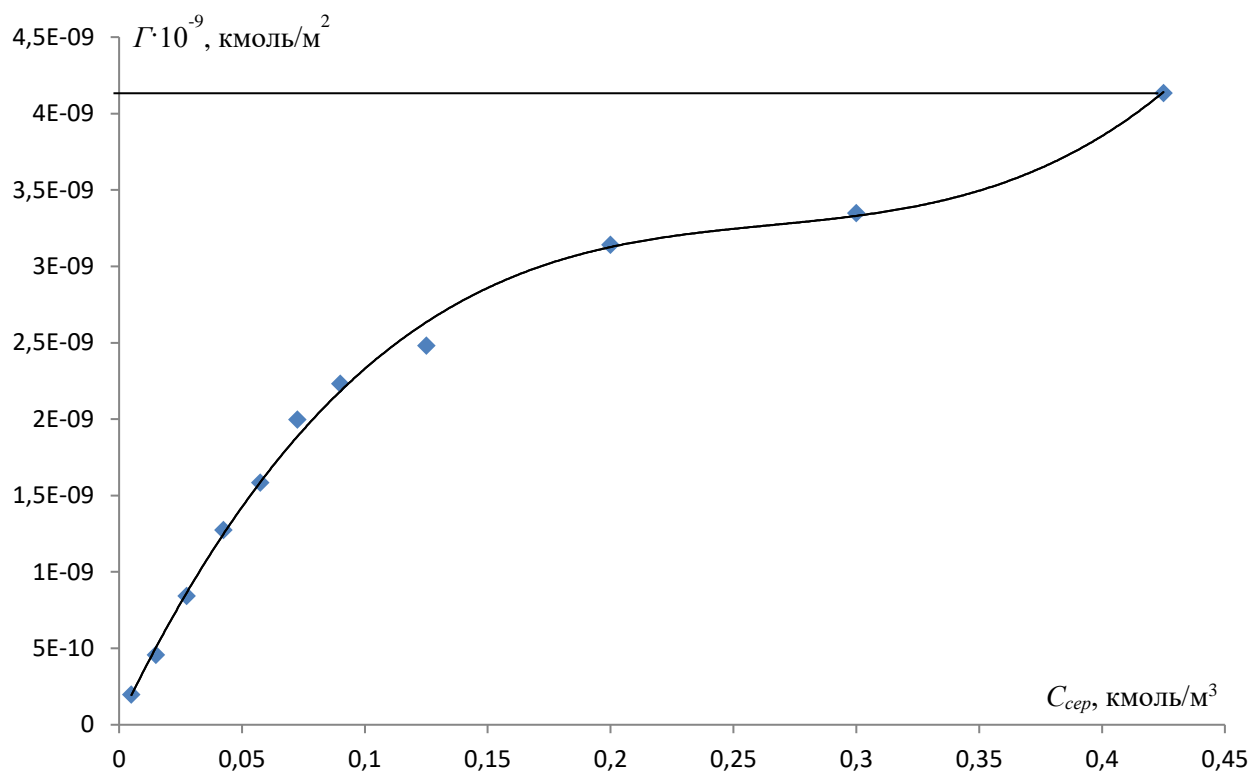


Рис.3.5. Графік залежності питомої адсорбції від концентрації розчину.

З графіку залежності $\Gamma_{\max} = 4,85 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

Значення граничної адсорбції $\Gamma_{\infty}(a_{\infty})$ та константи K в рівнянні Ленгмюра (або A в рівнянні Шишковського) було визначено користуючись лінійною формою рівняння Ленгмюра (3.2), шляхом побудови залежності в координатах $C_{ser}/\Gamma - C_{ser}$. (рис.3.6).

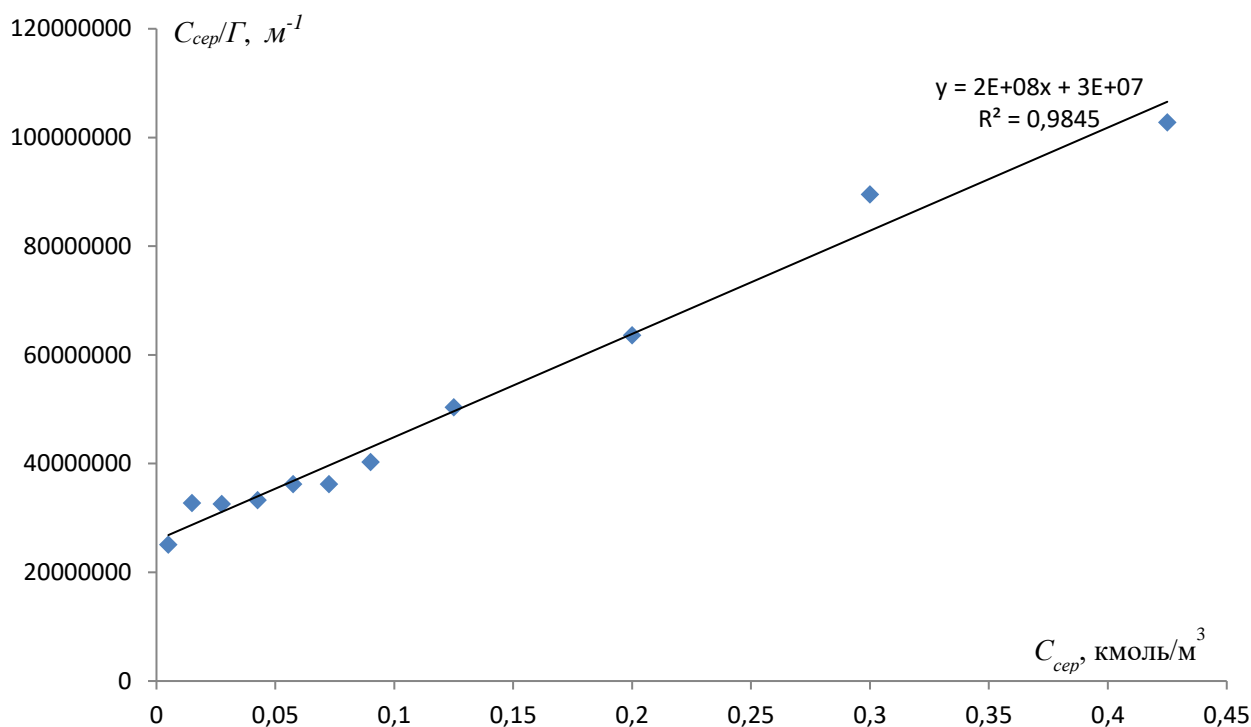


Рис.3.6. Лінійна залежність процесу адсорбції ізопропілового спирту на межі поділу фаз розчин-повітря

За даною лінійною залежністю визначено граничну адсорбцію Γ_{∞} , а також константу адсорбційної рівноваги K , виходячи з міркувань, що тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $1/\Gamma_{\infty}$, а відрізок, який відтинає пряма на осі ординат, дорівнює $1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$.

$$\operatorname{tg} \alpha = 2 \cdot 10^8$$

$$\Gamma_{\infty} = 1/a = 1/2 \cdot 10^8 = 5 \cdot 10^{-9}$$

$$A = K = 1/(5 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \cdot 10^7) = 6,67$$

Розраховано константу взаємодії між молекулами в поверхневому шарі B , так звану константу «адсорбат-адсорбат» з рівняння Шишковського (2.9)

$$B = 5 \cdot 10^{-9} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 291 = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$$

Знайдено ступінь заповнення моношару:

$$X = (\Gamma_{max} \cdot 100) / \Gamma_{\infty} = (4,13 \cdot 10^{-9} \cdot 100) / 5 \cdot 10^{-9} = 82,6\%$$

За формулами (2.12) та (2.13) розраховано площу, яку займає одна молекула ПАР у насиченому моношарі та товщину адсорбційного шару.

Значення молярної маси та густини спирту, необхідні для розрахунків наведені нижче.

Назва	Молярна маса, кг/кмоль	ρ , кг/м^3
Ізопропіловий спирт	60.1	785

Площа, яку займає одна молекула ПАР у насиченому моношарі:

$$S_0 = 1/(5 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}) = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Товщина адсорбційного шару:

$$\delta = 1 = (5 \cdot 10^{-9} \cdot 60,1)/785 = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

3.3. Розрахунок термодинамічних характеристик адсорбційного процесу низькомолекулярних спиртів та поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз розчин – повітря методом золотого перерізу

Розрахунки термодинамічних характеристик адсорбційного процесу проводились також шляхом використання програми «ZOLOTO», записаної у вигляді макросу в MS EXCEL, що наведений в додатку А.

Обробка експериментальних даних розробленою програмою дає змогу розрахувати значення констант K та B , граничної адсорбції Γ_{∞} , кмоль/м^2 , а також значення площі S_0 , яку займає одна адсорбована молекула, м^2 .

Для цього стовпці А та В (рис.3.7, 3.8) у програмі MS EXCEL заповнюємо значеннями концентрацій та різниць $\sigma_0 - \sigma$, у комірках С2, D2, E2, F2 записуємо значення нижньої та верхньої меж зміни параметра b , кількість експериментальних точок.

Після цього за допомогою програми, в якій реалізовано комбінацію методів найменших квадратів та золотого перерізу, розраховуємо невідомі коефіцієнти a та b .

На рис. 3.7 у комірці E8 визначається значення розрахованого параметра b , який відповідає константі адсорбційної рівноваги K , ($b = \text{ZOLOTO}(\text{C2}; \text{D2}; \text{E2}; \text{F2})$), у комірці E10 – значення параметра a , який відповідає константі B у рівнянні Шишковського ($a = \text{SS}(\text{E8}; \text{F2})$), у комірці D8 – значення функції мети ($F_{\text{мети}}(\text{E8}; \text{F2})$), у комірці E11 – значення граничної адсорбції Γ_{∞} ($\text{E10}/(298,15 \cdot 8310)$). У комірці E17 розраховано значення площі S_0 , яку займає одна адсорбована молекула.

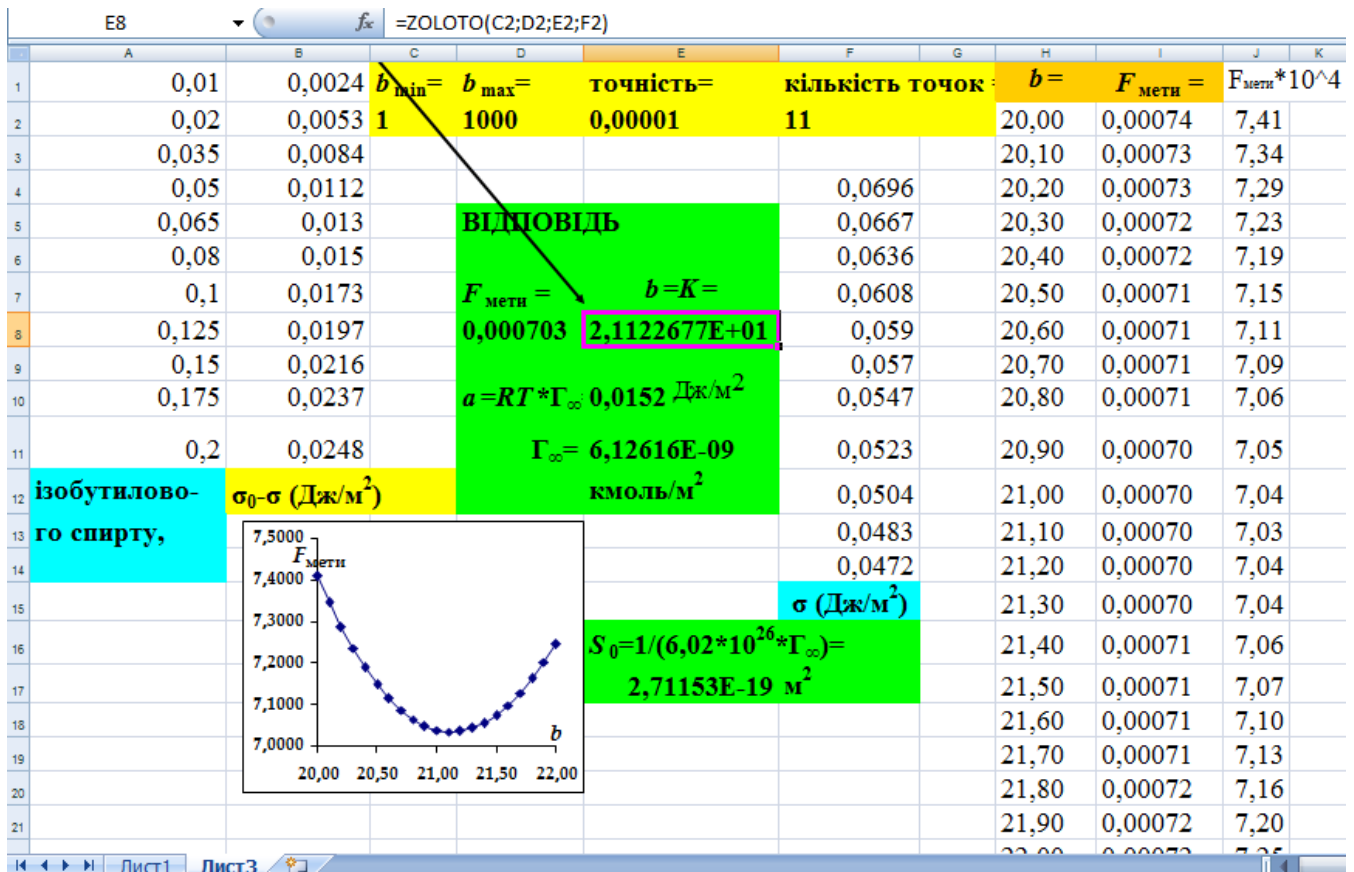


Рис. 3.7. Визначення значення K , a , $F_{\text{мети}}$, Γ_{∞} для ізобутилового спирту

Окрім того, на рис. 3.7 у стовпці I розраховано значення сум квадратів відхилень ($F_{\text{мети}}$) експериментальних значень від розрахованих при різних значеннях параметра b (стовпець H) та для наочності наведено графік $F_{\text{мети}} = f(b)$.

Мінімум функції досягається, якщо значення параметра b дорівнює 21,1, що підтверджує правильність розрахунку.

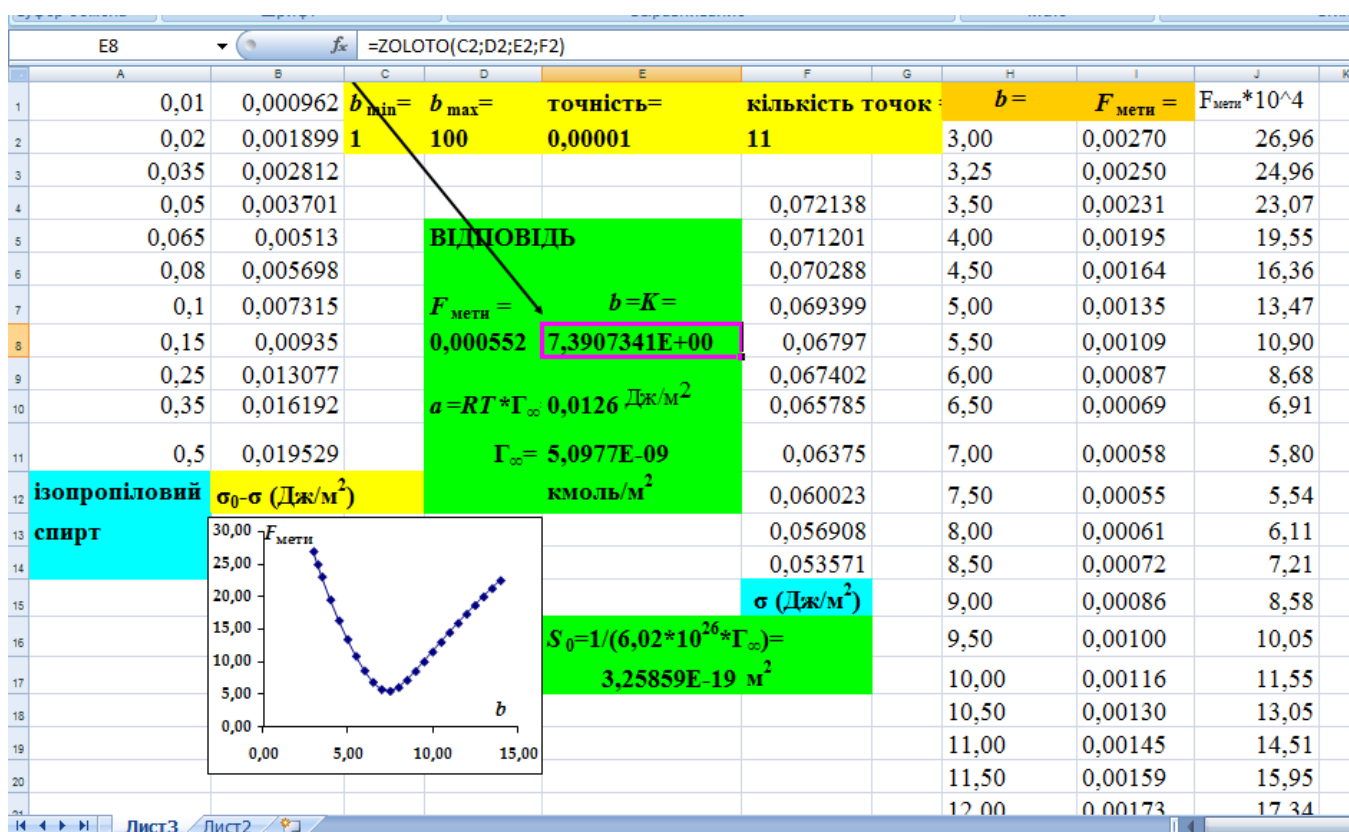


Рис. 3.8. Визначення значення K , a , $F_{метн}$, Γ_{∞} для ізопропілового спирту

На основі обчислень отримали результати таких термодинамічних характеристик: константи K і константи B у рівнянні Шишковського; граничної адсорбції Γ_{∞} , кмоль/м²; площі S_0 , яку займає одна адсорбована молекула в насиченому моно шарі, м². Дані зведено в табл.3.4.

Таблица 3. 4.

Результати термодинамічних характеристик, отримані графічним методом та методом золотого перерізу

Речовина	Метод	Характеристика			
		K	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-9},$ кмоль/м ²	$a, \text{Дж/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{-19},$ м ²
Ізобутиловий спирт	Графічний	25,00	5	0,0124	3,3
	Золотий переріз	21,12	6,1	0,0152	2,7

Речовина	Метод	Характеристика			
		K	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-9},$ кмоль/м ²	$a, \text{Дж/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{-19},$ м ²
Ізопропіловий спирт	Графічний	6,67	5	0,0121	3,3
	Золотий переріз	7,40	5,1	0,0126	3,3
Додецилсульфат натрію	Золотий переріз	1195,44	0,2	0,0254	87
Цетилтриметил-амонію бромід	Золотий переріз	792,85	0,3	0,0609	57,5

Термодинамічні характеристики процесу адсорбції на границі поділу фаз розчин ПАР (розчин додецилсульфату натрію чи цетилтриметиламоній броміду) – повітря взяті із досліджень з визначення цих характеристик, опублікованих в матеріалах міжнародної конференції «Політ-2019» [32].

З табл. 3.4 видно, що результати розрахунків, отримані графічним методом та методом золотого перерізу, дещо відрізняються, так як графічний метод є менш точним, то для подальших розрахунків використовували значення термодинамічних характеристик, які отримали методом золотого перерізу.

3.3. Визначення адсорбції ізобутилового та ізопропілового спиртів з водних розчинів активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 PАН, БАУ-А

Для проведення дослідження використовувались дві марки вугілля: NORIT SA 4 PАН, БАУ-А.

Наважка сорбенту обґрунтовувалась, виходячи з питомої поверхні та дисперсності, на основі літературних даних або попередньо проведених експериментальних досліджень і склала 0,25г і 1г відповідно для NORIT SA 4 PАН та БАУ-А, оскільки перший сорбент має більшу питому поверхню та дисперсність. Процес адсорбції проводився за методикою описаною в пункті 2.2.3.

Під час проведення процесу адсорбції колби із водними розчинами спиртів та сорбентами струшували протягом 60 хв. Після того, як ПАР адсорбувались на поверхні активованого вугілля, дану систему відстоювали протягом 10 хв, щоб порошок вугілля осів на дно.

Після процесу фільтрування, сталагмометричним методом визначали поверхневий натяг фільтратів (методика описана в пункті 2.2.2). Спочатку визначали кількість крапель для дистильованої води, а потім для фільтратів ізобутилового та ізопропілового спиртів у порядку зростання концентрацій. Поверхневий натяг σ розчинів ізобутилового та ізопропілового спиртів після адсорбції розраховували за формулою (2.15). Отримані експериментальні та розрахункові дані зведені в табл.3.5.

Таблиця 3.5.

Експериментальні дані та результати обчислень поверхневого натягу розчинів ізобутилового та ізопропілового спиртів після адсорбції активованим вугіллям

$C, \text{кмоль/м}^3$	Середнє число крапель, n		$\sigma, \text{Дж/м}^2$	
	NORIT SA 4 РАН	БАУ-А	NORIT SA 4 РАН	БАУ-А
Ізобутиловий спирт				
0	38	38	0,0720	0,0720
0,01	38,33	38,33	0,0714	0,0714
0,02	39	38,66	0,0702	0,0708
0,035	40,67	39,33	0,0673	0,0696
0,05	42,33	41	0,0646	0,0667
0,065	44	42	0,0622	0,0651
0,08	45	45	0,0608	0,0608
0,1	47	46,66	0,0582	0,0586

Продовження таблиці 3.5.

$C, \text{кмоль/м}^3$	Середнє число крапель, n		$\sigma, \text{Дж/м}^2$	
	NORIT SA 4 PAH	БАУ-А	NORIT SA 4 PAH	БАУ-А
Ізобутиловий спирт				
0,125	49	48,66	0,0558	0,0562
0,150	51	51	0,0536	0,0536
0,175	53	53	0,0516	0,0516
0,2	55	55	0,0497	0,0497
Ізопропіловий спирт				
0	37,5	37,5	0,0731	0,0731
0,01	37,5	37,5	0,0731	0,0731
0,02	37,67	37,83	0,0728	0,0725
0,035	38,5	38,5	0,0712	0,0712
0,05	39	39	0,0703	0,0703
0,065	39,5	39,5	0,0694	0,0694
0,08	40,5	39,83	0,0677	0,0688
0,1	41	40,5	0,0669	0,0677
0,15	42,5	41,83	0,0645	0,0655
0,25	45	44,67	0,0609	0,0614
0,35	47,5	47	0,0577	0,0583
0,5	50	50,5	0,0548	0,0543

Рівноважні концентрації фільтратів спиртів розраховували з рівняння Шишковського (2.16). За відомими концентраціями розчинів до та після адсорбції, визначили експериментальну адсорбцію на поверхні вугільного сорбенту, використовуючи для цього рівнянням (2.17). Всі отримані дані наведені в табл.3.6 та 3.7.

Таблиця 3.6.

Експериментальні та розрахункові величини процесу адсорбції ізобутилового спирту на межі поділу фаз активоване вугілля – розчин

$m_{\text{NORIT}} = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; m_{\text{БАУ-А}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; V_{\text{розчину спирту}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$					
Марка вугілля	Концентрація розчину, кмоль/м ³		$C_0 - C$, кмоль/м ³	$a_{\text{експ}} \cdot 10^{-3}$, кмоль/кг	C/a , кг/м ³
	Вихідна, C_0 , кмоль/м ³	Рівноважна, C , кмоль/м ³			
NORIT SA 4 PAH	0,01	0,0019	0,0081	0,8	2,375
	0,02	0,0061	0,0139	1,39	4,3885
	0,035	0,0173	0,0178	1,78	9,7191
	0,05	0,0296	0,0204	2,04	14,5098
	0,065	0,0431	0,0219	2,19	19,6804
	0,08	0,0517	0,0283	2,83	18,2686
	0,1	0,0701	0,0299	2,99	23,4448
	0,125	0,0900	0,0350	3,5	25,7143
	0,150	0,1114	0,0386	3,86	28,8601
	0,175	0,1340	0,0410	4,1	32,6829
	0,2	0,1579	0,0421	4,21	37,5059
БАУ-А	0,01	0,0019	0,0081	0,2	9,5
	0,02	0,0040	0,0160	0,4	10
	0,035	0,0082	0,0268	0,67	12,2388
	0,05	0,0197	0,0303	0,76	25,9210
	0,065	0,0270	0,0380	0,95	28,4210
	0,08	0,0517	0,0283	0,71	72,8169
	0,1	0,0669	0,0331	0,83	80,6024
	0,125	0,0866	0,0384	0,96	90,2083
	0,150	0,1114	0,0386	0,965	115,4404
	0,175	0,1340	0,0410	1,02	131,3725
	0,2	0,1579	0,0421	1,05	150,381

Таблиця 3.7.

Експериментальні та розрахункові величини процесу адсорбції ізопропілового спирту на межі поділу фаз активоване вугілля – розчин

	$m_{\text{NORIT}} = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; m_{\text{БАУ-А}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; V_{\text{розчину спирту}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$				
Марка вугілля	Концентрація розчину, кмоль/м^3		$C_0 - C$, кмоль/м^3	$a_{\text{експ}} \cdot 10^{-3}$, кмоль/кг	C/a , кг/м^3
	Вихідна, C_0 , кмоль/м^3	Рівноважна, C , кмоль/м^3			
NORIT SA 4 PAH	0,01	0	0,01	1	0
	0,02	0,0036	0,0164	1,6425	2,1767
	0,035	0,0219	0,0131	1,3081	16,7558
	0,05	0,0337	0,0163	1,6308	20,6594
	0,065	0,0460	0,0190	1,8982	24,2421
	0,08	0,0724	0,0076	0,7646	94,6340
	0,1	0,0864	0,0136	1,3623	63,4077
	0,15	0,1319	0,0181	1,8073	72,9960
	0,25	0,2197	0,0303	3,0342	72,3938
	0,35	0,3224	0,0276	2,7643	116,614
	0,5	0,4400	0,0600	5,9999	73,3346
БАУ-А	0,01	0	0,01	0,25	0
	0,02	0,0070	0,0130	0,3251	21,5200
	0,035	0,0219	0,0131	0,3270	67,0231
	0,05	0,0337	0,0163	0,4077	82,6376
	0,065	0,0460	0,0190	0,4746	96,9686
	0,08	0,0545	0,0255	0,6385	85,2873
	0,1	0,0724	0,0276	0,6911	104,688
	0,15	0,1109	0,0391	0,9767	113,5784
	0,25	0,2072	0,0428	1,0694	193,7677
	0,35	0,3006	0,0494	1,2346	243,4987
	0,5	0,4653	0,0347	0,8674	536,4321

За результатами обчислень, які наведені в табл.3.6. і табл.3.7, побудовано залежності $a_{експ} = f(C)$ ізобутилового та ізопропілового спиртів активованим вугіллям марок NORIT SA 4 PАН та БАУ-А (рис. 3.9, 3.10).

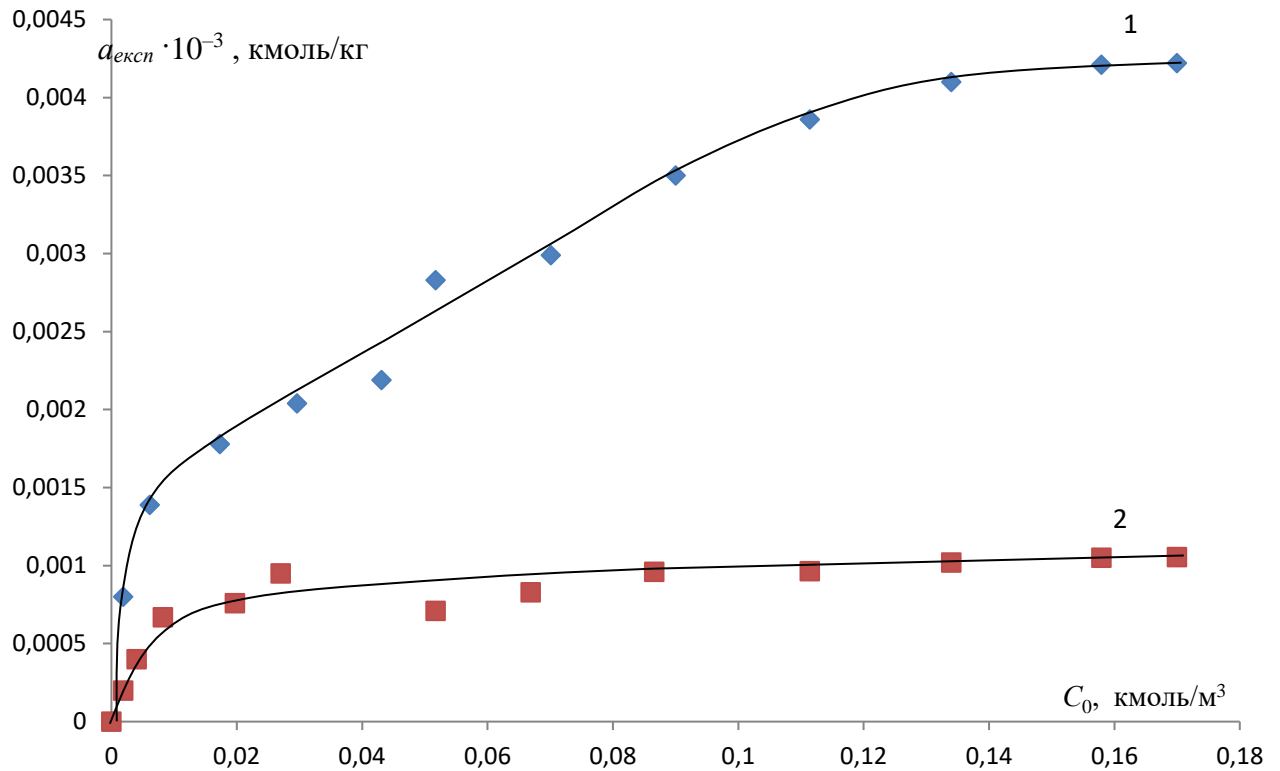


Рис. 3.9. Концентраційні ізотерми адсорбції ізобутилового спирту активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 PАН (1), БАУ- А (2).

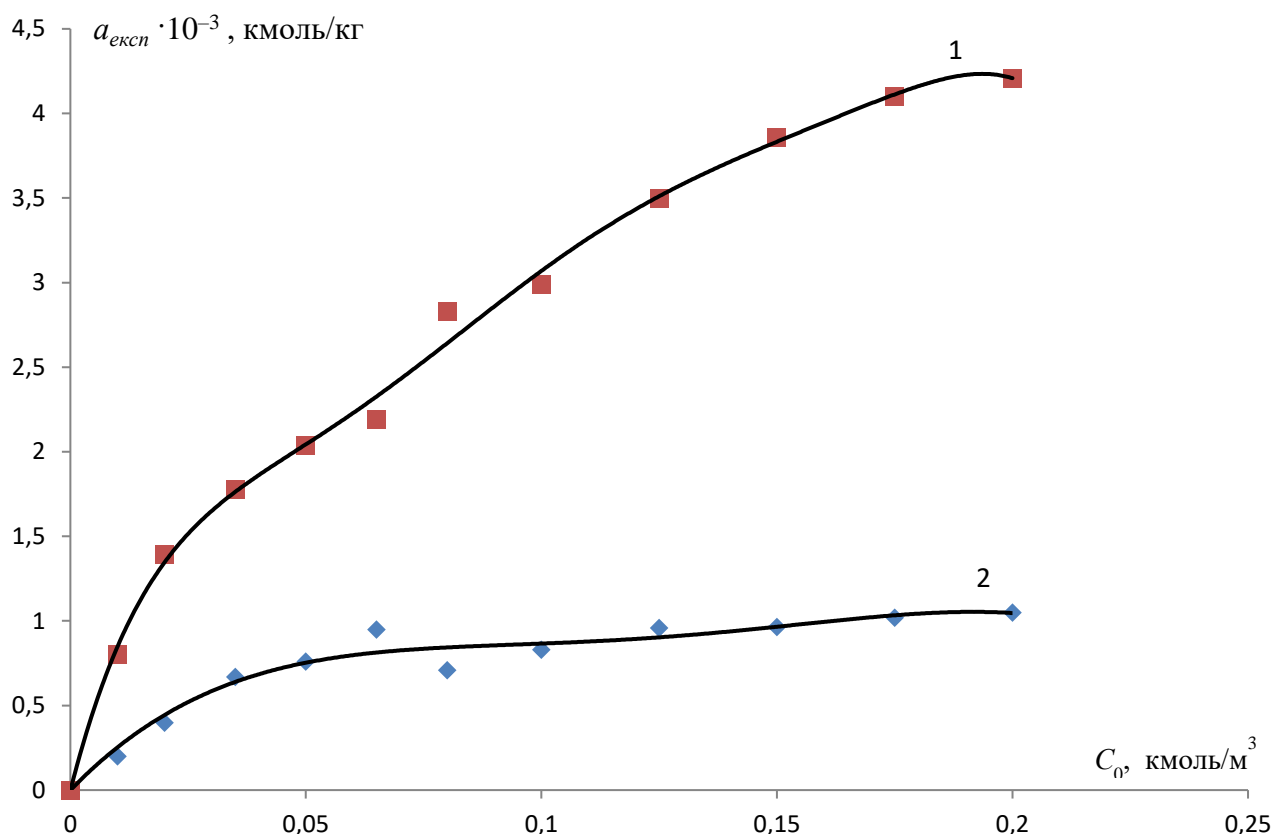


Рис. 3.10. Концентраційні ізоТЕРМИ адсорбції ізоПРОПІЛОВОГО СПИРТУ активОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ МАРОК: NORIT SA 4 PАН (1), БАУ- А (2).

З рис. 3.9 та рис. 3.10 видно, що поверхні активованого вугілля різних марок насичуються ізоБУТИЛОВИМ та ізоПРОПІЛОВИМ СПИРТАМИ ПО-РІЗНОМУ. Так, при концентрації фільтрату $0,1579 \text{ кмоль/м}^3$ досягається адсорбція ізоБУТИЛОВОГО СПИРТУ активОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ МАРКИ NORIT SA 4 PАН $0,00421 \text{ кмоль/кг}$, в той час як адсорбція активОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ МАРКИ БАУ-А при такій же концентрації становить лише $0,00105 \text{ кмоль/кг}$, тобто приблизно в чотири рази менше. Слід зауважити, що ємність активованого вугілля марки NORIT SA 4 PАН значно вища ніж у активованого вугілля марки БАУ-А. Це можна підтвердити також і розрахунками питомої поверхні кожного з адсорбентів, виходячи з даних описаного вище експерименту.

Для розрахунку питомої поверхні адсорбенту необхідно знати граничну адсорбцію на поверхні сорбенту, яку можна визначити з лінійної залежності $C/a = f(C)$. З рис. 3.11 таке визначення можна зробити для поверхні активованого

вугілля марки NORIT SA 4 РАН, а з рис. 3.12 – для активованого вугілля марки БАУ-А. Для цього виводимо на лінійні залежності рівняння прямих, за якими знаходимо граничні адсорбції через тангенс кута нахилу прямих до осі абсцис.

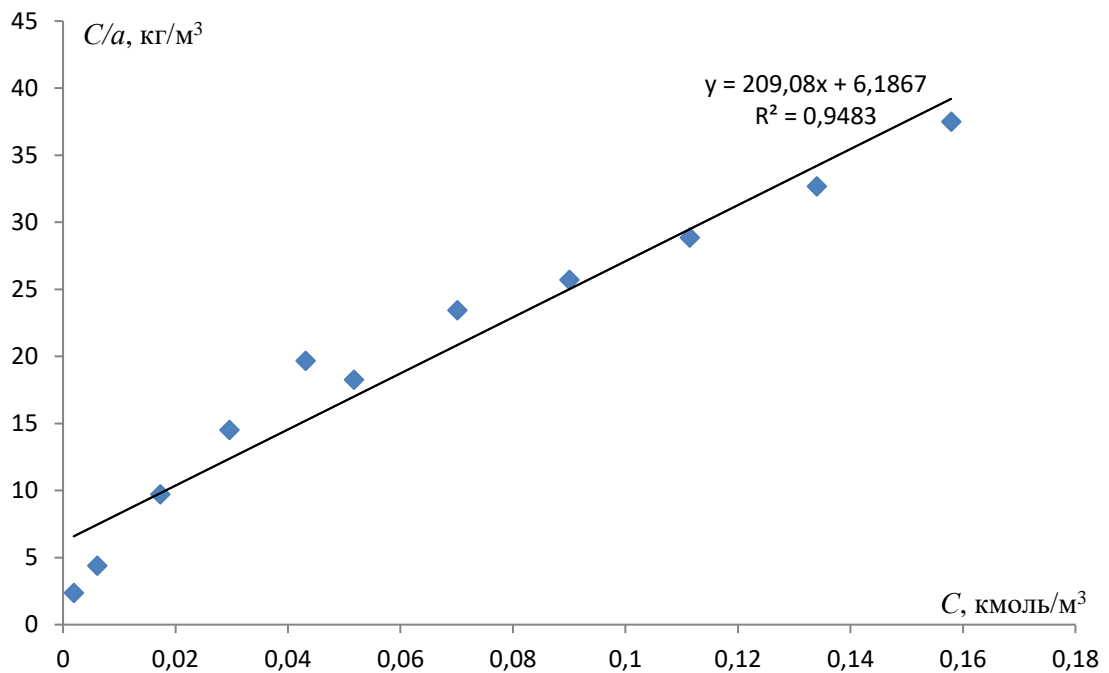


Рис. 3.11. Графік залежності $C/a = f(C)$ для процесу адсорбції ізобутилового спирту активованим вугіллям NORIT SA 4 РАН

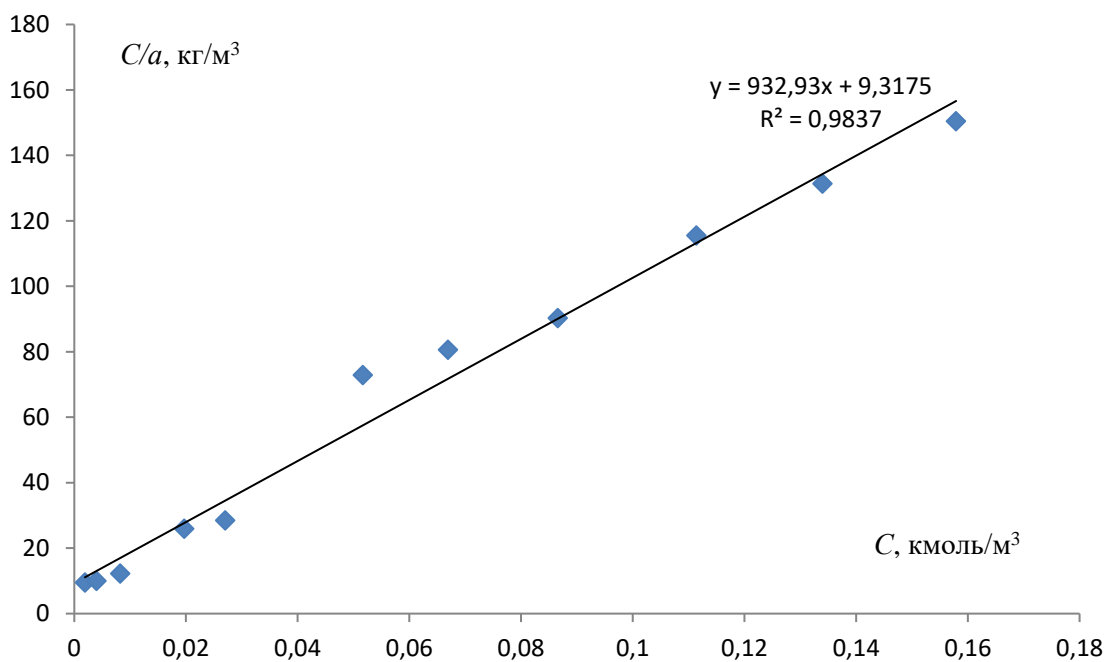


Рис. 3.12. Графік залежності $C/a = f(C)$ для процесу адсорбції ізобутилового спирту активованим вугіллям БАУ-А

$$a_{\infty \text{ NORIT}} = 1/\operatorname{tg} \alpha = 1/209,08 = 0,0048 \text{ кмоль/кг};$$

$$a_{\infty \text{ БАУ-А}} = 1/\operatorname{tg} \alpha = 1/932,93 = 0,0011 \text{ кмоль/кг}.$$

Маючи всі необхідні значення, розраховуємо питомі поверхні сорбентів користуючись рівнянням: $S_{\text{num.}} = n \cdot S_0 = a_{\infty} N \cdot S_0$.

$$S_{\text{num. NORIT}} = n \cdot S_0 = a_{\infty} N \cdot S_0 = 0,0048 \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \cdot 2,71 \cdot 10^{-19} = 783081,6 \text{ м}^2/\text{кг} = 783,08 \text{ м}^2/\text{г};$$

$$S_{\text{num. БАУ-А}} = n \cdot S_0 = a_{\infty} N \cdot S_0 = 0,0011 \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \cdot 2,71 \cdot 10^{-19} = 179450 \text{ м}^2/\text{кг} = 179,45 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Як бачимо питома поверхня активованого вугілля NORIT SA 4 РАН приблизно в чотири більша, ніж – БАУ-А, що говорить про його кращу сорбційну здатність, про те визначені значення не доцільно вважати вірними, так як тільки непористі і однорідно-великопористі адсорбенти можуть бути досить повно охарактеризовані питомою поверхнею і тільки для них можуть бути обчислені абсолютні ізотерми адсорбції, де величина адсорбції віднесена до одиниці поверхні.

3.4. Визначення адсорбції додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду з водних розчинів активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 РАН, БАУ-А

На основі попередньо проведених експериментальних досліджень наважка вугільних сорбентів для додецилсульфату натрію (НДДС) склала 0,03 г і 0,5 г відповідно NORIT SA 4 РАН та БАУ-А, а для цетилтриметиламонію броміду (ЦТАБ) 0,05 г і 0,3 г відповідно NORIT SA 4 РАН та БАУ-А. Процес адсорбції проводився за методикою описаною в пункті 2.2.3. Детальніше див. пункт 3.4.

Отримані експериментальні та розрахункові дані зводимо в табл.3.8.

Таблиця 3.8.

Експериментальні дані та результати обчислень поверхневого натягу розчинів додецилсульфату натрію та цетилтриметиламонію броміду після адсорбції активованим вугіллям

$C \cdot 10^{-4}$, кмоль/м ³	Середнє число крапель, n		σ , Дж/м ²	
	NORIT SA 4 РАН	БАУ-А	NORIT SA 4 РАН	БАУ-А
Додецилсульфат натрію				
3,47	37,67	38	0,0724	0,0717
6,94	37,8	38,5	0,0721	0,0708
10,4	38	39,5	0,0717	0,0690
13,89	40	42	0,0682	0,0649
17,36	44	45	0,0620	0,0606
20,83	48	48	0,0568	0,0568
24,3	51,5	51	0,0529	0,0535
27,78	56	55	0,0487	0,0496
31,25	60	56	0,0454	0,0487
34,7	60	58	0,0454	0,0470
Цетилтриметиламонію бромід				
2,68	37,55	37,67	0,0726	0,0724
5,36	37,6	38	0,0725	0,0717
8,04	37,64	39	0,0724	0,0699
10,72	37,7	43	0,0723	0,0634
13,4	38	47	0,0717	0,05800
16,08	38,5	53	0,0708	0,0514
18,77	39,5	60	0,0690	0,0454
21,45	44	63	0,0620	0,0433
24,13	49	65	0,0556	0,0419
26,81	52	68	0,0524	0,0400

Рівноважні концентрації фільтратів ПАР розраховано за рівнянням Шишковського (2.16). За відомими концентраціями розчинів до та після адсорбції, визначено експериментальну адсорбцію на поверхні вугільних сорбентів користуючись рівнянням (2.17). Всі отримані дані наведені в табл.3.9 та табл.3.10.

Таблиця 3.9.

Експериментальні та розрахункові величини процесу адсорбції
додецилсульфату натрію на межі поділу фаз активоване вугілля – розчин

	$m_{\text{NORIT}} = 0,03 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; m_{\text{БАУ-А}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; V_{\text{розчину спирту}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$			
Марка вугілля	Концентрація розчину, кмоль/м^3		$(C_0 - C) \cdot 10^{-4}$ кмоль/м^3	$a_{\text{експ}} \cdot 10^{-3}$, кмоль/кг
	Вихідна, $C_0 \cdot 10^{-4}$, кмоль/м^3	Рівноважна, $C \cdot 10^{-4}$, кмоль/м^3		
NORIT SA 4 PAH	3,47	0,11	3,36	0,28
	6,94	0,19	6,75	0,56
	10,4	0,32	10,08	0,84
	13,89	1,64	12,25	1,02
	17,36	4,4	12,96	1,08
	20,83	7,28	13,55	1,13
	24,3	9,85	14,45	1,20
	27,78	13,17	14,61	1,22
	31,25	16,11	15,14	1,26
	34,7	16,11	18,59	1,55
БАУ-А	3,47	0,05	3,42	0,02
	6,94	0,1	6,84	0,03
	10,4	0,21	10,19	0,05
	13,89	0,48	13,4	0,07
	17,36	0,83	16,53	0,08
	20,83	1,18	19,65	0,10
	24,3	1,53	22,77	0,11
	27,78	2,01	25,77	0,14
	31,25	2,13	29,12	0,15
	34,7	2,37	32,33	0,16

Таблиця 3.10.

Експериментальні та розрахункові величини процесу адсорбції
цетилтриметиламонію бромід на межі поділу фаз активоване вугілля – розчин

	$m_{\text{NORIT}} = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; m_{\text{БАУ-А}} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}; V_{\text{розчину спирту}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$			
Марка вугілля	Концентрація розчину, кмоль/м ³		$(C_0 - C) \cdot 10^{-4},$ кмоль/м ³	$a_{\text{експ}} \cdot 10^{-3},$ кмоль/кг
	Вихідна, $C_0 \cdot 10^{-4},$ кмоль/м ³	Рівноважна, $C \cdot 10^{-4},$ кмоль/м ³		
NORIT SA 4 PAH	2,68	0,02	2,66	0,13
	5,36	0,04	5,32	0,26
	8,04	0,06	7,98	0,4
	10,72	0,08	10,64	0,53
	13,4	0,2	13,2	0,66
	16,08	0,4	15,69	0,78
	18,77	0,78	17,98	0,9
	21,45	2,43	19,02	0,95
	24,13	4,08	20,05	1,01
	26,81	4,98	21,83	1,09
БАУ-А	2,68	0,07	2,61	0,02
	5,36	0,2	5,16	0,04
	8,04	0,6	7,45	0,06
	10,72	2,08	8,64	0,07
	13,4	3,44	9,96	0,08
	16,08	5,27	10,82	0,09
	18,77	7,12	11,65	0,1
	21,45	7,84	13,61	0,11
	24,13	8,29	15,84	0,13
	26,81	8,93	17,88	0,15

За результатами обчислень, які наведені в табл.3.9 і табл.3.10, побудовано залежності $a_{експ} = f(C)$ НДДС та ЦТАБ активованим вугіллям марок NORIT SA 4 РАН та БАУ-А (рис. 3.13, 3.14).

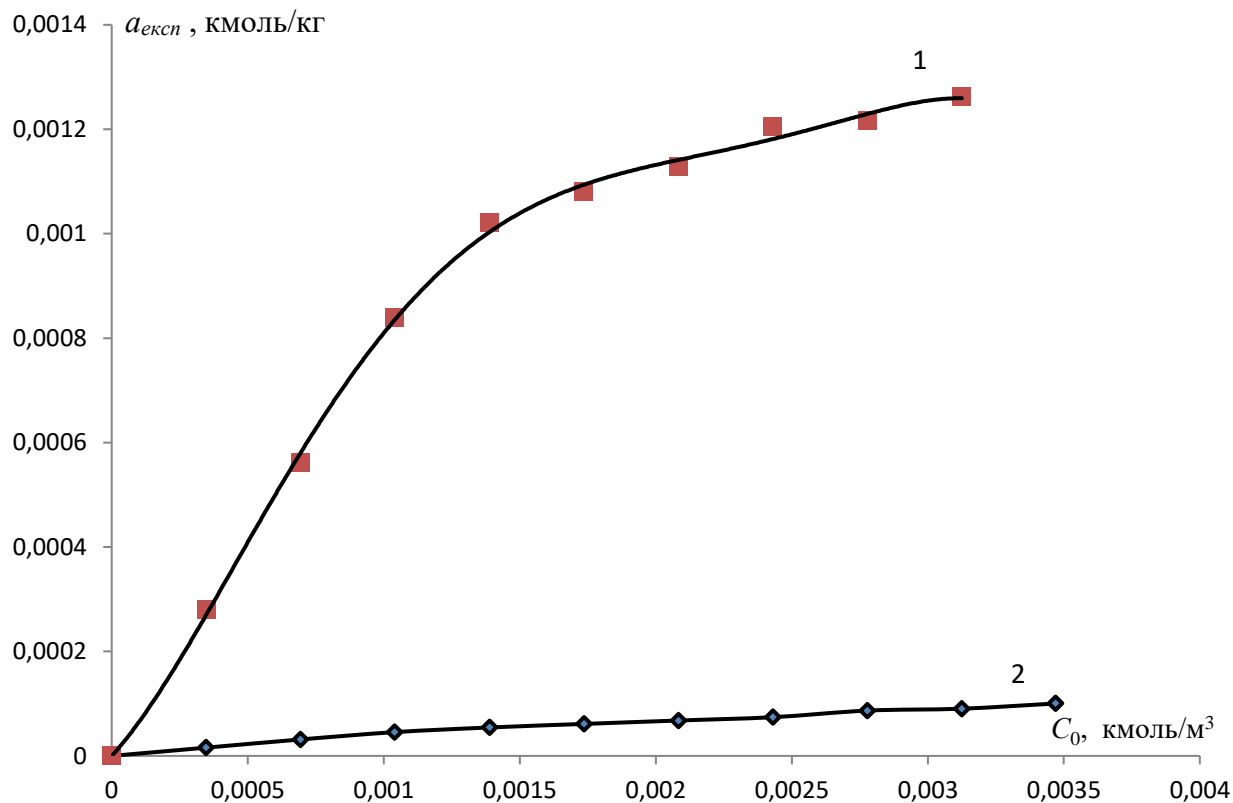


Рис. 3.13. Концентраційні ізоТЕРми адсорбції додецилсульфату натрію активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 РАН (1), БАУ- А (2).

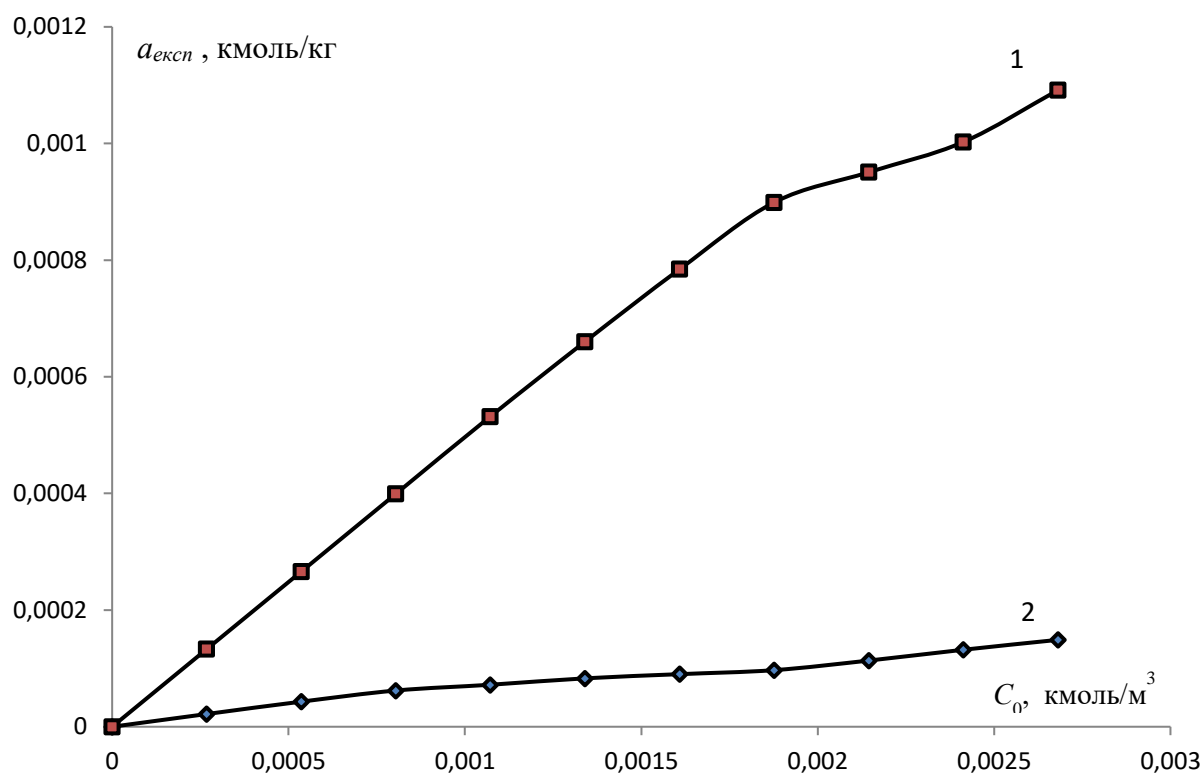


Рис. 3.14. Концентраційні ізоТЕРМИ адсорбції цетилтриметиламоній броміду активованим вугіллям марок: NORIT SA 4 PАН (1), БАУ- А (2).

3.5. Узагальнення результатів

На основі результатів досліджень та розрахунків визначено кількість розчиненої органічної речовини, яку може адсорбувати 1 кг активованого вугілля, що є добутком експериментальної адсорбції і молярної маси відповідної органічної речовини. Результати обчислень наведені в табл. 3.11.

Видалення розчинних органічних речовин із водних розчинів вугільними
сорбентами різних марок

Органічна речовина	Адсорбція органічної речовини сорбентом, <i>$Q_{\text{речовини}}/KQ_{\text{сорбенту}}$</i>	
	БАУ-А (50грн/кг)	NORIT SA 4 PАН (75грн/кг)
Ізобутиловий спирт	64	444
Ізопропіловий спирт	52	360
Додecilсульфат натрію	30	446
Цетилтриметиламонію бромід	54	398

З результатів таблиці можна зробити наступний висновок, обидва сорбенти здатні адсорбувати і низько молекулярні речовини, а саме нижчі аліфатичні спирти, і поверхнево-активні речовини із водних розчинів однаково добре. Однак сорбційна здатність вугілля NORIT SA 4 PАН в 7 і більше разів вища, ніж вугілля БАУ-А. Відповідно, з економічних міркувань, застосування саме вугілля марки NORIT SA 4 PАН є доцільнішим і нами рекомендується для використання в технологічних процесах.

3.6. Висновок до розділу 3.

В даному розділі описані процес визначення поверхневого натягу водних розчинів органічних речовин та розрухунок адсорбції цих речовин на твердій поверхні, а саме на вугільних сорбентах марок NORIT SA 4 PАН та БАУ-А. Дослідження показали, що вугілля марки NORIT SA 4 PАН має приблизно в 4 рази більшу питому поверхню ніж вугілля марки БАУ-А, а також значно кращу сорбційну здатність, що і визначає доцільність його використання для адсорбції розчинних органічних речовин різної природи з водних розчинів.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Очищення стічних вод від нафтопродуктів

Стічні води нафтової й нафтохімічної промисловості містять нафту, нафтопродукти, жири, масла, мінеральні суспензії, хлориди, сірковмісні та азотовмісні сполуки, феноли, спирти, поверхнево-активні речовини та ін.

Нафтопродукти відносяться до найбільш небезпечних органічних забруднювачів природних водоймищ. Володіючи малою розчинністю у воді, вони розкладаються природним шляхом вкрай повільно. Маючи низьку густину, нафтопродукти (навіть при малій концентрації) утворюють на водній поверхні плівку, що перешкоджає розчиненню у воді атмосферного кисню. Крім того, нафтопродукти виявляють безпосередньо токсичну дію на водні організми: закупорюють клітинні мембрани, через які перебігають всі процеси метаболізму.

Під час змішування з водою нафтопродукти здатні переходити у високоемульгований стан, що призводить до збільшення їх концентрації у стоках: 20-100 мг/л, в той час як гранично допустимі концентрації – не повинні перевищувати 0,3-4 мг/л [32].

В процесі експлуатації на нафтобазах з'являються промислові та дощові води, забруднені нафтопродуктами стічні води.

До складу промислових стічних вод входять наступні різновиди нафтовмісних вод:

1. Відстійні (підтоварні) з продуктових резервуарів, де вони утворюються в результаті відстоювання обводнених нафтопродуктів;
2. Обмивочні - після миття бочок з-під нафтопродуктів, закритих виробничих площ і зливо-наливних естакад (причалів);
3. Забруднений конденсат - від паропідігрівальних пристроїв для темних нафтопродуктів;

4. Вода від ущільнення сальників та охолодження підшипників нафтових насосів.

Деяка кількість забрудненої нафтопродуктами води надходить з лабораторії.

Для очистки стічних вод і їх відведення в очищеному вигляді у ґрунт або природні водойми використовують очисні споруди.

Очисні споруди стічних вод застосовуються на різного роду об'єктах, які продукують стічні води. Вони працюють, як правило, в два етапи, які йдуть один за другим: основна очистка стічних вод, доочистка. На попередній очистці тверді частинки, які знаходяться в стічних водах, збираються на дні і утворюють осад. Цей осад піддається повільному процесу бродіння, під час якого частинки забруднень розкладаються до речовин, що розчинні у воді і до нерозчинних мінеральних речовин, які осідають на дні резервуарів очисних споруд. Доочистка представляє собою подальшу очистку вже частково очищеної стічної води з метою скидання її в природні водойми.

Для очищення стічних вод використовують очисні спорудження трьох основних типів: локальні, загальні й районні або міські.

На нафтобазах і насосних станціях трубопроводів застосовують очисні споруди загального типу, а у випадку потрапляння в стічні води особливо шкідливих хімічних речовин - очисні спорудження локального типу. Залежно від ступеня очищення стічних вод на очисних спорудах локального або загального типу й характеристики водойми стічні води або направляють на районні або міські очисні споруди або скидають у водойму [33].

4.2. Методи очищення стічних вод

Методи, застосовувані для очищення стічних вод, можуть бути розділені на три групи:

- механічні;
- фізико-хімічні;
- біологічні.

До споруд механічної очистки відносяться пісковловлювачі, нафтовловлювачі, відстійники різного типу. На цих спорудах видаляють грубодисперсні домішки.

До споруд фізико-хімічної очистки відносяться флотаційні установки із застосуванням хімічних реагентів (коагулянтів, флокулянтів, ПАР).

До споруд біологічної очистки відносяться аеротенки, біофільтри.

Для очищення стічних вод застосовують також реагентні методи: коагуляцію, флокуляцію, флотацію, адсорбцію, іонний обмін, зворотний осмос й ін. (рис 4.1).

Механічне очищення. Механічне очищення стічних вод застосовують переважно як попереднє. Механічне очищення забезпечує видалення завислих речовин з побутових стічних вод на 60-65%, а з деяких виробничих стічних вод на 90-95%. Завдання механічного очищення полягають у підготовці води до фізико-хімічного й біологічного очищень. Його проводять для виділення зі стічної води нерозчинених грубодисперсних домішок, що перебувають у ній, шляхом проціджування, відстоювання й фільтрування.

Для затримки великих забруднень і частково завислих речовин застосовують проціджування води через різні ґрати й сита. Для виділення зі стічної води завислих речовин, що мають більшу або меншу густину стосовно густини води, застосовують відстоювання. При цьому важкі частки осідають, а легкі спливають.

Фільтрування застосовують для затримки більш дрібних часток. У фільтрах для цих цілей використовують фільтрувальні матеріали у вигляді тканин (сіток), шару зернистого матеріалу або хімічних матеріалів, що мають певну пористість. При проходженні стічних вод через фільтруючий матеріал на його поверхні або в порах затримується виділена зі стічної води суспензія.

Механічне очищення як самостійний метод застосовують тоді, коли освітлена вода після цього способу очищення може бути використана в технологічних процесах виробництва або спущена у водойми без порушення їхнього екологічного стану. У всіх інших випадках механічне очищення слугує першим щаблем очищення стічних вод.

Фізико-хімічне очищення . Фізико-хімічне очищення полягає в тому, що у воду вводять яку-небудь речовину-реагент (коагулянт або флокулянт). Вступаючи в

хімічну реакцію з домішками, що перебувають у воді, ця речовина сприяє більш повному виділенню нерозчинних домішок, колоїдів і частини розчинних сполук.

При цьому зменшується концентрація шкідливих речовин у стічних водах, розчинні сполуки переходять у нерозчинні або розчинні, але нешкідливі, змінюється реакція стічних вод (відбувається їхня нейтралізація). Фізико-хімічне очищення дає можливість різко інтенсифікувати механічне очищення стічних вод. Залежно від необхідного ступеня очищення стічних вод фізико-хімічне очищення може бути остаточним або другим щаблем очищення перед біологічним.

Біологічне очищення. Біологічне очищення засноване на життєдіяльності мікроорганізмів, які сприяють окислюванню або відновленню органічних речовин, що перебувають у стічних водах у вигляді тонких суспензій, колоїдів, розчинив і є для мікроорганізмів джерелом харчування, у результаті чого й відбувається очищення стічних вод від забруднення.

Очисні спорудження біологічного очищення можна розділити на два основних типи:

- спорудження, в яких очищення відбувається в умовах, близьких до природніх;
- спорудження, в яких очищення відбувається в штучно створених умовах.

До першого типу відносяться спорудження, у яких відбувається фільтрування стічних вод, що очищаються, через ґрунт (поля зрошення й поля фільтрації) і спорудження, що представляють собою водойми (біологічні ставки) із проточною водою. У таких спорудженнях взаємодія мікроорганізмів з киснем відбувається за рахунок безпосереднього поглинання його з повітря. У спорудженнях другого типу мікроорганізми дихають киснем головним чином за рахунок дифундування його через поверхню води (реаерація) або за рахунок механічної аерації [35].

У штучних умовах біологічне очищення застосовують в аеротенках, біофільтрах й аерофільтрах. В цих умовах процес очищення відбувається більш інтенсивно, тому що створюються кращі умови для розвитку активної життєдіяльності мікроорганізмів.

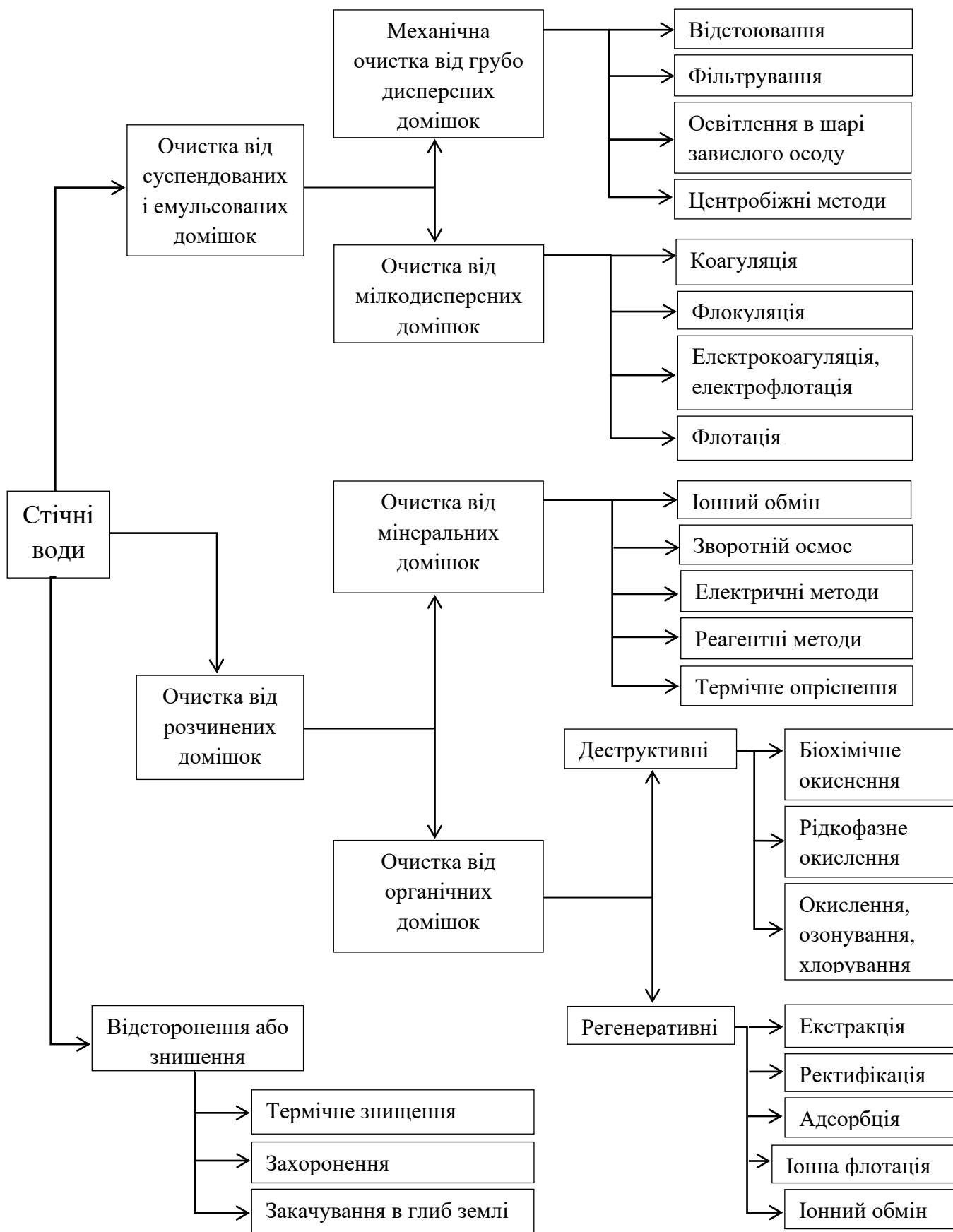


Рис. 4.1. Методи очищення нафтовмісних стічних вод

При підвищених вимогах до очищення біологічно очищену воду очищають додатково. Найбільш широке застосування як спорудження для додаткового очищення одержали піщані фільтри, головним чином двох- і багат шарові, а також контактні освітлювачі (мікрофільтри застосовують рідше).

Зниження концентрації важкоокислюваних речовин можливо методом сорбції, наприклад активованим вугіллям і хімічним окислюванням або шляхом озонування. Концентрацію солей можна знижувати методами знесолення.

4.3. Адсорбційне очищення стічних вод

Адсорбційний метод очистки застосовують для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічної очистки, а також у локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються або є сильнотоксичними.

Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, ПАР, барвників. Перевагою цього методу є висока ефективність, можливість очищення стічних вод, що містять кілька речовин, а також рекуперації цих речовин. Адсорбційна очистка стічних вод найбільш раціональна, якщо в них містяться переважно ароматичні сполуки, неелектроліти або слабкі електроліти, барвники, неграничні з'єднання або гідрофобні (наприклад, що містять хлор або нітрогрупи) аліфатичні сполуки. При вмісті в стічних водах тільки неорганічних сполук, а також нижчих одноатомних спиртів цей метод не застосовують.

Адсорбцію застосовують для очищення стічних вод при концентрації органічних сполук менше 1 г/л. В якості адсорбентів застосовують різні штучні і природні пористі матеріали: силикагели, алюмогели, активні глини, золу, шлаки, тирсу, коксовий дріб'язок, торф та ін. Ефективними адсорбентами є активоване вугілля різних марок. У більшості випадків адсорбенти – активоване вугілля, коксовий і шлаковий дріб'язок – використовують у вигляді зерен неправильної форми розміром від 1,5 до 5 мм.

До активованого вугілля, що використовується для очищення промислових стічних вод, висувають такі вимоги: легка змочуваність водою; відносно крупна пористість; невелика утримуюча здатність при регенерації; мінімальна каталітична активність щодо реакцій окиснення, конденсації тощо.

Ефективність адсорбції органічних речовин зі стічних вод залежить від хімічного складу адсорбенту і властивостей його поверхні. При очищенні стічних вод їх пропускають через нерухомий і псевдорозріджений шар адсорбенту. Застосування адсорбенту в нерухомому шарі – один із найбільш простих методів очищення стоків. У промислових умовах для його реалізації стічні води фільтрують через колону заповнену адсорбентом (рис 4.2). У колоні 4 закріплена безпровальна решітка 1 з діаметром отворів 5-10 мм. На решітку укладають підтримуючий шар 2 висотою 400-500 мм з дрібного щебеню або гравію. На цей шар засипають активоване вугілля 3. Зверху на вугілля знов укладають шар щебеню, який притискають решіткою. Шар щебеню у нижній частині колони запобігає випадінню зерен адсорбенту в підрешітний простір і забезпечує рівномірний розподіл потоку стічної води по об'єму колони. Верхній шар щебеню запобігає виносу вугілля з колони при фільтруванні стічних вод [34].

Стічна вода переміщується в колоні знизу вгору, при цьому вона рівномірно заповнює перетин колони і витісняє бульбашки газів і повітря. Швидкість фільтрування стоків залежить від концентрації речовин, що містяться в стічних водах, і становить від 2 до 6 м³/год·м². Очищення стоків у нерухомому шарі застосовують тоді, коли у стічних водах майже відсутні завислі частинки. Такі частинки закупорюють проміжки між частинками адсорбенту, у результаті чого зростає опір шару адсорбенту потоку рідини і знижується швидкість фільтрування.

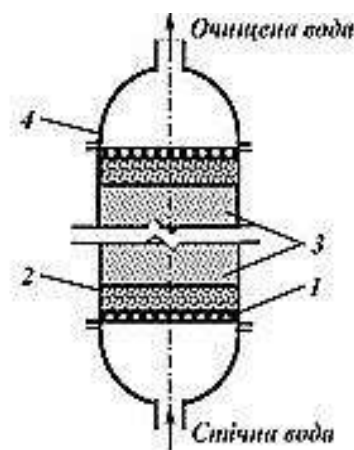


Рис. 4.2. Адсорбер колонний з нерухомим шаром. 1 – без провальна решітка; 2 – підтримуючий шар; 3 – активоване вугілля; 4 – колона.

Після насичення адсорбенту поглиненою речовиною подачу стоків у колону припиняють і вугілля піддають регенерації. Очищення стічних вод активованим вугіллям у псевдорозрідженому завислому шарі здійснюється в циліндричних адсорберах. Циліндричний одноярусний адсорбер (рис. 4.3) являє собою колону 3 висотою 4 м. Діаметр верхньої частини колонни збільшений. На розширеній частині колонни 7 закріплений кільцевий зливний жолоб 6 для відводу очищеної води. У нижній частині колонни передбачене конічне днище 1 з патрубками для подачі стічних вод на очищення. Над конічним днищем розташована розподільна решітка 2 з діаметром отворів 5 — 10 мм. На решітку завантажують активоване вугілля (висота його шару 2,5 — 2,7 м). У центрі колонни передбачена труба 4 з прямою лійкою 5 для подачі в колону активованого вугілля, яке дозують живильником.

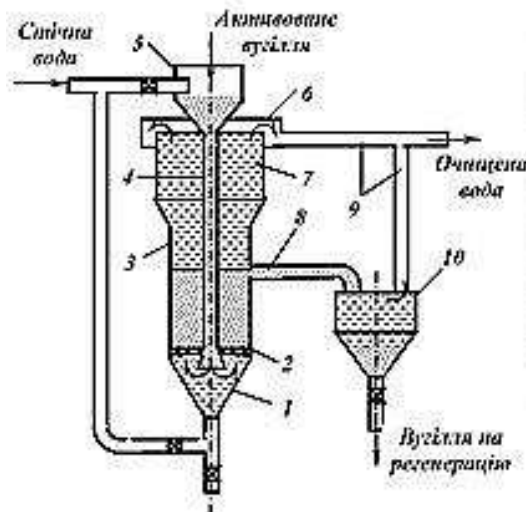


Рис. 4.3. Адсорбер циліндричний з псевдорозрідженим шаром. 1 – конічне днище; 2 – розподільна решітка; 3 – колона; 4 – центральна труба; 5 – напрямна лійка; 6 – зливний жолоб 7 – розширена частина колони; 8 – розвантажувальний патрубок; 9 – труби відводу очищеної води; 10 – ущільнювач вугілля.

Швидкість подачі стічних вод обирається такою, щоб вугілля на решітці знаходилося у завислому стані. Верхня межа шару адсорбенту визначається положенням розвантажувального патрубку 8, через який вода, що очищується, разом із вугіллям надходить в ущільнювач 10.

Очищена вода зливається у кільцевий жолоб і разом із водою ущільнювача вугілля відводиться трубами 9. Активоване вугілля з ущільнювача періодично або безперервно відводиться через кран і спрямовується на регенерацію, після якої знов повертається в адсорбер. Великі грудки вугілля накопичуються в підрешітному просторі адсорбера, звідки вони періодично видаляються через кран днища адсорбера [34].

Поглинені речовини вилучають при регенерації адсорбенту екстракцією органічними розчинниками, відгоном водяною парою і випарюванням у струмені інертного газоподібного теплоносія.

4.3.1. Методи регенерації активованого вугілля

Регенерація активованого вугілля є одним з основних питань, що виникають при адсорбційному очищенні промислових стічних вод. Мета регенерації – з одного боку, десорбція адсорбованих молекул (при регенеративному очищенні води) або деструктивне їх руйнування і, з іншого боку, відновлення адсорбційної здатності активного вугілля.

При регенерації активованого вугілля використовують наступні методи:

1. Деструктивні методи (окиснення адсорбованих речовин на вугіллі при високій температурі (700 – 1000 °C) та окиснення киснем повітря адсорбованих речовин на вологому вугіллі під тиском та при відносно низькій температурі). Деструктивний метод регенерації адсорбентів доцільно застосовувати в тих випадках, коли повторне використання видалених ПАР неможливе.

2. Десорбційні методи регенерації активованого вугілля (відгонка з водяним паром, азеотропна відгонка та випаровування адсорбованих речовин в потік інертного газу-теплоносія).

3. Екстракція ПАР органічними розчинниками, зазвичай низькокиплячими: метанолом і іншими низькомолекулярними спиртами, ацетоном, діоксаном, хлороформом, чотирьох хлористим вуглецем. Вона є економічно вигідною за умови видалення адсорбованої речовини у технічно чистому вигляді. Іони катіоноактивних ПАР можуть бути вимиті розчином кислот, аніоноактивними – розчинами лугів. Активоване вугілля насичене алкілбензолсульфонатом, також можна повністю відрегенерувати розбавленою сірчаною кислотою. Іони ПАР можуть бути вимиті із пор вугілля гарячою водою.

4. Термічну регенерацію здійснюють розчином продуктів горіння газу з водяним паром при 700 – 800 °C у відсутності кисню протягом 10 – 40 хв. Особливо швидко регенерація проходить в киплячому шарі адсорбенту, який регенерується. Для регенерації порошкоподібного вугілля застосовують метод каталітичного окиснення адсорбованих ПАР при барботажі кисню через суспензію активованого вугілля у водному розчині сульфату міді [36].

4.4. Висновки до розділу 4

Для досягнення екологічного нормативу якості стічної води обов'язковим є дотримання водокористувачами граничнодопустимих концентрацій нафтопродуктів у стоках, що не мають перевищувати 0,3-4 мг/л. Для цього необхідне використання очисних споруджень, на яких методом адсорбційної доочистки можливе вилучення розчинних органічних речовин і досягнення максимального очищення води, після чого вона безпечно може бути скинута у водойму.

Адсорбційна очистка вод може бути регенеративною, тобто з витягом речовини з адсорбенту і його утилізацією, і деструктивною, при якій витягнуті з стічних вод речовини знищуються разом з адсорбентом.

Перевагами цього методу також є можливість адсорбції речовин багатокомпонентних сумішей і, крім того, висока ефективність очищення (до 80-95%), особливо слабо концентрованих стічних вод.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ

Під час проведення досліджень працівник піддається дії різних чинників (небезпека ураження електричним струмом, неправильна організація робочого місця, наявність шкідливих речовин, недостатність штучного освітлення та ін.), які можуть негативно вплинути на стан його здоров'я. Тому у даному розділі дипломної роботи буде проведений аналіз умов праці, а також розглянуто заходи, які спрямовані на створення умов праці, що відповідають вимогам норм і стандартів з техніки безпеки та охорони праці.

5.1. Аналіз умов праці

5.1.1. Організація робочого місця

Дослідження процесу адсорбції розчинних органічних речовин з водних розчинів вугільними сорбентами проводились у навчальній лабораторії колоїдної хімії Національного авіаційного університету, що представляє собою кімнату розміром 37,5 м², а об'єм 120 м³. Згідно норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше 4,5 м², а об'єм – не менше 15 м³. Таким чином, максимальна кількість робочих місць в даній лабораторії 8 (3 під витяжкою та 5 за столами), під час проведення експерименту в лабораторії працювала одна особа, тобто, вимоги, встановлені санітарними правилами і нормами для виробничих приміщень та робочих місць не порушені.

Для здійснення виробничого процесу робоче місце оснащено джерелом струму, що дає змогу використовувати аналітичні ваги та прилад для перемішування проб, джерелом проточної води та витяжкою, а також на робочому місці присутня велика кількість скляного лабораторного посуду, який вимагає акуратного використання. В доступі працівника в лабораторії знаходиться сушильна шафа.

5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників

До шкідливих та небезпечних виробничих чинників під час виконання подібного роду роботи відносяться [37]:

- фізичні: мікроклімат: температура, вологість, швидкість руху повітря, теплове випромінювання; освітлення – природне (відсутність або недостатність), штучне (недостатня освітленість, пряма і відбита сліпуча блискість, пульсація освітленості);
- хімічні: робота з речовинами хімічного походження;
- фактори трудового процесу: напруженість праці;
- електробезпека.

5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних чинників

5.1.3.1. Мікроклімат робочої зони

Мікрокліматичні умови виробничих приміщень характеризуються такими показниками: температура повітря, відносна вологість повітря, швидкість руху повітря, інтенсивність теплового (інфрачервоного) випромінювання, температура поверхні [38].

Тривалий вплив несприятливих метеорологічних умов на людину призводить до погіршення її самопочуття, зниження продуктивності праці й підвищення сприйнятливості до захворювання.

Згідно ГОСТ 12.1.005-88 [39] та ДСН 3.3.6.042-99 [40] виконувана мною робота належить до категорії I, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 5.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі показники мікроклімату за даних умови праці.

Таблиця 5.1

Порівняння фактичних параметрів мікроклімату зі встановленими
санітарними нормами

Період року	Температура повітря, °C		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимі- альна	Допусти- ма	Оптимі- альна	Допусти- ма	Оптимі- альна	Допусти- ма
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	Не більше 0,1
Існуючі умови на робочому місці	20-21		49		0,1	

Мікроклімат даної лабораторії відповідає усім санітарним вимогам. Кондиціонери в лабораторії відсутні, в якості обміну повітря слугують 3 витяжні шафи та вікна, які відкривають для провітрювання.

5.1.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки: надзвичайно небезпечні, особливо небезпечні, помірно небезпечні та мало небезпечні [41].

Під час виконання даної дипломної роботи використовуються органічні та поверхнево-активні речовини (ізобутиловий та ізопропіловий спирти, додецилсульфат натрію і цетилтриметиламонію бромід) та вугільні сорбенти різних марок.

Клас небезпеки поверхнево – активних речовин: у разі інгаляційного впливу – 4 (речовини малонебезпечні); у разі потрапляння в шлунок – 3 (речовини помірнонебезпечні); у разі нанесення на шкіру – 4 (речовини малонебезпечні).

Поверхнево – активні речовини можуть викликати алергію у людей з чутливою шкірою та подразнення слизових оболонок.

Додецилсульфат натрію належить до речовин, що мають помірну токсичність, проте є гостротоксичним при потраплянні на шкіру, в очі, на слизові оболонки та шлунок. При повторному нанесенні на шкіру викликає її пересихання та тріскання, а також контактний дерматит. При тривалій інгаляції негативно впливає на легені. Добова пероральна доза становить 0,5-5,0 г/кг маси тіла людини.

Ізобутиловий спирт токсичний. Максимально-разова гранично допустима концентрація в повітрі дорівнює 10 мг/м^3 . А поріг сприйняття запаху (середнє значення в групі людей) може становити, наприклад, 160 мг/м^3 [23].

Ізопропіловий спирт подразнює очі й дихальні шляхи, при короткому впливі великих концентрацій парів викликає головний біль. Може пригнічувати центральну нервову систему. Вплив на рівні, що значно перевищує ГДК, може викликати непритомність. Невеликі дози ізопропанолу, як правило, не викликають значних розладів. Серйозний токсичний вплив на здорову дорослу людину при пероральному вживанні може бути досягнутий вже при дозах близько 50 мл і більше. Гранично допустима концентрація ізопропанолу в повітрі дорівнює 10 мг/м^3 .

Активоване вугілля відноситься до IV класу небезпеки. При пересипанні деревинного подрібненого активованого вугілля виділяється вугільний пил. Він не токсичний, але при потраплянні у великій кількості в легені людини викликає захворювання. Гранично допустима концентрація вугільного пилу в повітрі робочих приміщень становить 10 мг/м^3 [42]. При проведенні виробничих операцій, які супроводжуються виділенням пилу, що перевищує гранично допустиму концентрацію, необхідно застосовувати індивідуальні засоби захисту: респіратори, спецодяг та захисні окуляри.

Під дією високої температури з вугілля можуть виділятися оксид та діоксид вуглецю, тому роботу з вугіллям потрібно проводити у приміщеннях, які обладнані спеціальними вентиляцією.

Ефективним захистом людини від шкідливих домішок та речовин у повітрі являється раціональна вентиляція.

5.1.3.3. Природне та штучне освітлення

Одним з факторів, що визначають сприятливі умови праці, є раціональне освітлення робочої зони і робочих місць. При правильно розрахованому і підбраному освітленні виробничих приміщень очі працюючого протягом тривалого часу зберігають здатність добре розрізняти предмети і знаряддя праці. Такі умови сприяють зниженню виробничого травматизму і професійного захворювання очей.

Згідно зі ДБН В.2.5-28-2006 [43] дослідження, що проводились для цієї роботи за характером зорової роботи відноситься до робіт середньої точності, розряд зорової роботи IV, контраст об'єкту з фоном середній. Нормоване значення коефіцієнту природної освітленості при боковому природному освітленні для таких робіт складає 1,5 %. Норма штучного освітлення при системі загального освітлення становить 200 Лк.

У приміщенні хімічної лабораторії світло комбіноване. Дана кількість освітлення забезпечується 11 світильниками на стелі, загальна кількість ламп в них – 44 шт., тип лампи – люмінесцентна. А також місцеве штучне освітлення у витяжних шафах, кількість ламп - 3 шт. В лабораторії є три великих вікна, що забезпечують додаткове природне освітлення.

Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

5.1.3.4. Електробезпека

Під час виконання даної роботи доводиться користуватись великою кількістю електроприладів, тому важливо слідкувати за їх безпечним функціонуванням. Залежно від умов і характеру дотику ступінь ураження струмом різний. Значення струму, що протікає через людину, залежить від напруги мережі, стану ізоляції струмоведучих частин, режиму нейтралі, ємності проводів щодо землі, шляху протікання струму при дотику та інших факторів. Тому ізоляція струмоведучих частини приладів не має бути пошкоджена, а також слід обережно поводитись з дослідними рідинами, аби ті випадково не були пролиті, так як це може викликати коротке замикання.

Електрична мережа в хімічній лабораторії має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 220 Вт, частота струму – 50. Згідно із категорією струмоприймачів споживача відповідно до «Правил улаштування електроустановок» будівля в якій виконувався дослід відноситься до 3-ї категорії електроприймачів.

5.2. Розробка заходів з охорони праці

Електробезпека. Виділяють три системи засобів і заходів забезпечення електробезпеки:

- система технічних засобів і заходів;
- система електрозахисних засобів;
- система організаційно-технічних заходів і засобів.

Основні технічні засоби і заходи забезпечення електробезпеки при нормальному режимі роботи електроустановок включають [38]:

- ізоляцію струмовідних частин;
- недоступність струмовідних частин;
- блокування безпеки;

- засоби орієнтації в електроустановках;
- виконання електроустановок, ізольованих від землі;
- захисне розділення електричних мереж;
- компенсацію ємнісних струмів замикання на землю;
- вирівнювання потенціалів.

Електроприлади при проведенні досліду працювали у нормальному режимі, але з метою підвищення безпеки застосували ряд основних технічних засобів. Було проведено додаткову ізоляцію струмовідних частин, після чого вони були зроблені недоступними задля попередження ураження електричним струмом. Попередньо проведено огляд присутності засобів орієнтації в електроустановках. Перевірено захисне заземлення та занулення. При проведенні роботи ніхто не постраждав.

5.3. Пожежна безпека

Пожежна безпека – стан об’єкту, при якому з встановленою імовірністю виключається можливість виникнення і розвитку пожежі і дії на людей небезпечних факторів пожежі, а також забезпечення захисту матеріальних цінностей.

Метою пожежної безпеки об’єкта є попередження виникнення пожежі на визначеному чинними нормативами рівні, а у випадку виникнення пожежі – обмеження її розповсюдження, своєчасне виявлення, гасіння пожежі, захист людей і матеріальних цінностей [44].

Хімічна лабораторія, в якій проводились дослідження, відноситься до категорії В – пожежонебезпечних виробництв, так як там зберігається велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин.

В лабораторії наявні такі первинні засоби пожежогасіння: вогнегасник, пісок.

По периметру стелі цієї та суміжних лабораторій встановлені димові датчики пожежної сигналізації, в кількості 4 штуки на одне приміщення.

На рис. 5.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі, також показані місця зберігання вогнегасників та аптечок.

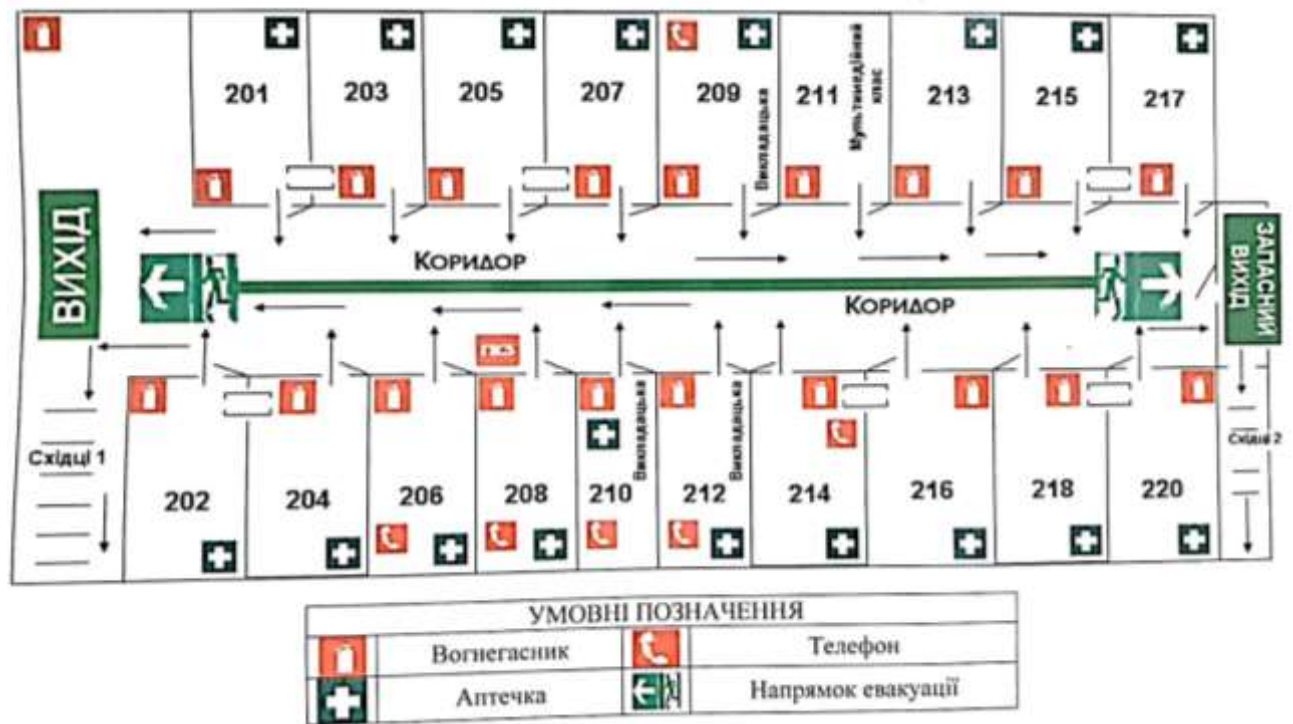


Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

5.4. Розрахунок штучного освітлення

Нормативна величина освітленості для проведення дослідних робіт в лабораторії становить $E_n = 400$ лк .

При перевірці відповідності освітленості в приміщенні нормативному рівню, коли відомо кількість світильників, ламп, їх тип і потужність, фактичну освітленість в приміщенні визначаємо за формулою:

$$E_{\phi} = \frac{N \cdot F \cdot n \cdot \eta}{S \cdot z \cdot k_3} , \text{ лк} \quad (4.1)$$

де $N = 11$ – число світильників, шт;

$F = 765$ лм – світловий потік лампи;

$n = 4$ – число ламп в світильнику;

$S = 37,5$ – площа освітлюваного приміщення;

$z = 1,1$ – коефіцієнт нерівномірності освітлення для люмінесцентних ламп;

$k_3 = 1,5$ – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості через забруднення і старіння лампи;

η – коефіцієнт використання освітлювальної установки.

Для визначення η необхідно знати тип світильника, індекс приміщення і коефіцієнт відбиття світлового потоку від стелі, стін і підлоги. Тип світильника ЛПО, а коефіцієнти відображення світлового потоку дорівнюють 70%, 50%, 30% відповідно для стелі, стін та підлоги. Для знаходження η необхідно визначити значення індексу приміщення i .

Індекс приміщення i визначається за рівнянням:

$$i = \frac{A \cdot B}{h_{\pi} \cdot (A + B)} \quad (5.2)$$

де A і B – відповідно довжина і ширина приміщення в м,

h_{π} – висота від робочої поверхні до світильника, визначається висотою приміщення (H , м) і висотою умовної робочої поверхні ($h_p = 0,75$ м) за формулою:

$$h_{\pi} = H - h_c - h_p = 3,2 - 0 - 0,75 = 2,45 \text{ м} \quad (5.3)$$

Підставляємо отримане значення h_{π} в формулу (4.2) і знаходимо індекс приміщення:

$$i = \frac{7,5 \cdot 5}{2,45 \cdot (7,5 + 5)} = 1,22$$

Світильник має криву сили світла $\Gamma - 1$. Коефіцієнт використання освітлювальної установки рівний 75%. Підставляємо всі знайдені величини в формулу 4.1:

$$E_{\phi} = \frac{11 \cdot 765 \cdot 4 \cdot 0,75}{37,5 \cdot 1,1 \cdot 1,5} = 408 \text{ лк}$$

Таким чином фактична освітленість E_f відповідає нормативному значенню освітленості $E_n = 400$ лк.

5.5. Висновки до розділу 5

В розділі з охорони праці проведений аналіз умов праці в приміщенні робочої зони. Вказані способи захисту при взаємодії зі шкідливими речовинами. Розроблені заходи для підвищення електробезпеки. Також додано план шляху евакуації при надзвичайній ситуації.

Наведено розрахунок штучного освітлення, що показує наявність достатнього освітлення в приміщенні для безпечних умов праці.

ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин контролюється низкою факторів, головні з них: природа поверхні твердого тіла – її хімічний склад, морфологія, наявність заряджених груп; молекулярна структура розчиненої органічної речовини, особливо природа полярної групи і будова гідрофобної частини; властивості рідини (розчинника), з якої іде адсорбція (склад, рН, температура).

2. Для розрахунку адсорбції та термодинамічних характеристик адсорбційного процесу на границі поділу фаз водний розчин органічної речовини – повітря використовували графічний метод та метод золотого перетину. Порівняльна характеристика показала, що для визначення адсорбції низькомолекулярних органічних речовин є доцільним використання обох методів, в той час як для розрахунку адсорбції високомолекулярних органічних речовин графічний метод не дає достовірних значень.

3. Як адсорбенти в роботі використовували активоване вугілля марок NORIT SA 4 PАН та БАУ-А. Слід зауважити, що сорбційна здатність вугілля NORIT SA 4 PАН в 7 і більше разів вища, ніж вугілля БАУ-А. Відповідно, з економічних міркувань, застосування саме вугілля марки NORIT SA 4 PАН є доцільнішим для видалення розчинних органічних речовин і рекомендується для використання в технологічних процесах.

4. Відпрацьовані вугільні сорбенти марок NORIT SA 4 PАН та БАУ-А можна регенерувати з їх подальшим використанням або утилізувати шляхом спалювання, що не завдає шкоди навколишньому середовищу.

5. Щодо охорони праці, то в роботі проведений аналіз умов праці в приміщенні робочої зони. Вказані способи захисту під час роботи зі шкідливими речовинами. Наведено розрахунок штучного освітлення, що показує наявність достатнього освітлення в приміщенні для безпечних умов праці.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Адсорбция органических веществ из воды /А. М. Когановский [та ін.].—Л.: Химия, 1990. – 256 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 386 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
4. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – К.: «Наук. думка», 1978. – 176 с.
5. Химия воды. Учебное пособие / сост.: Л.В. Петрова, Е.Н. Калюкова – Ульяновск: УлГТУ, 2004. – 48 с.
6. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
7. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; Пер. с англ. – М. : БИНОМ, 2007.– 528 с.
8. Гельфман. М.И. Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство “Лань”, 2003. – 336 с.
9. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия. 2004. – 240 стр., ил
10. Физико – химические основы извлечения поверхностно – активных веществ из водных растворов и сточных вод. Когановский А.М., Клименко Н.А. К., «Наук. думка», 1978. – 176 с.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно – активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
12. Плетнев М. Ю. (ред.) Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. – М.: ИД "Косметика и медицина", 2002. – 752 с.

13. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
14. Буканова Е.Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Учебное пособие. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
15. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ./Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488с.
16. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. 1999. – 470 с
17. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды – Л.: Химия, 1990. – 256 с.: ил.
18. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., Химия, 1982. – 168 с.
19. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел М.: Мир. – 1986. – 488 с.
20. Обзор рынка активированного угля в СНГ // Research group. – М.: 2006. – 10 с.
21. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.:наукова думка, 1981. – 208 с.
22. Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Учебник для вузов. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
23. Низшие алифатические спирты (области применения, методы производства, физико-химические свойства) / Под редакцией С. М. Локтева. – М.: "Химия", 1970. – 329 с.
24. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1958. – 521 с.
25. ГОСТ 9805-84. Спирт изопропиловый. Технические условия.
26. Андреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена. – Ленинград: Химия, 1973. – 368 с.
27. "Химическая энциклопедия" т.1 М.: Советская энциклопедия, 1988. – 93с.

28. ГОСТ 6217-74 Уроль активированный БАУ-А.
29. ГОСТ 30268-95 Угли активные импергнированные.
30. Поверхневі явища та дисперсні системи : лабораторний практикум / уклад.: С. В. Іванов, М. Р.Максимюк, В. Л.Чумак. - К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 64 с.
31. Основи наукових досліджень: підруч./ В.Л. Чумак, С.В. Іванов, М.Р. Максимюк. – Вид. 2-ге, виправлене. – К: НАУ. – 2012. – 360 с.
32. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.
33. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Стройиздат, 1982. – 184 с.
34. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с.
35. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. – М.: Химия, 1988. – 112 с.
36. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
37. Міждержавний стандарт ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
38. Безопасность жизнедеятельности: Учебник. / Под ред. Э.А. Арустамова. – М.: Дашков и К, 2006. – 476 с.
39. Міждержавний стандарт ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
40. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
41. Міждержавний стандарт ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общин требования безопасности.
42. ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (рус.) / утверждены А.Ю. Поповой. – Москва, 2018. – С. 99. – 170 с.

43. ДБН В.2.5-28-2006 «Природне і штучне освітлення».

44. ДСТУ 2293-99 «Охорона праці. Терміни та визначення основних понять».

ДОДАТКИ

Додаток А

Програма «ZOLOTO» у вигляді макросу в MS EXCEL

Function ZOLOTO(AX, BX, TOL, NT)

Dim FV As Double

Dim FX As Double

Dim C As Double

Dim EPS As Double

Dim a As Double

Dim b As Double

Dim v As Double

Dim W As Double

Dim x As Double

Dim E As Double

C = 0.5 * (3 - Sqr(5))

EPS = 1.11022E-14

EPS = Sqr(EPS)

a = AX

b = BX

v = a + C * (b - a)

W = v

x = v

E = 0#

FX = fff(x, NT)

FV = FX

FW = FX

20 XM = 0.5 * (a + b)

$$\text{TOL1} = \text{EPS} * \text{Abs}(x) + \text{TOL} / 3\#$$

$$\text{TOL2} = 2\# * \text{TOL1}$$
 If (Abs(x - XM) <= (TOL2 - 0.5 * (b - a))) Then GoTo 90
 If (Abs(E) <= TOL1) Then GoTo 40

$$R = (x - W) * (FX - FV)$$

$$Q = (x - v) * (FX - FW)$$

$$P = (x - v) * Q - (x - W) * R$$

$$Q = 2\# * (Q - R)$$
 If (Q > 0) Then P = -P

$$Q = \text{Abs}(Q)$$

$$R = E$$

$$E = D$$
 30 If (Abs(P) >= Abs(0.5 * Q * R)) Then GoTo 40
 If (P <= Q * (a - x)) Then GoTo 40
 If (P >= Q * (b - x)) Then GoTo 40

$$D = P / Q$$

$$U = x + D$$
 If ((U - a) < TOL2) And (XM - x) >= 0 Then D = Abs(TOL1)
 If ((U - a) < TOL2) And (XM - x) < 0 Then D = -1 * Abs(TOL1)
 If ((b - U) < TOL2) And (XM - x) >= 0 Then D = Abs(TOL1)
 If ((b - U) < TOL2) And (XM - x) < 0 Then D = -1 * Abs(TOL1)
 GoTo 50
 40 If (x >= XM) Then E = a - x
 If (x < XM) Then E = b - x

$$D = C * E$$
 50 If (Abs(D) >= TOL1) Then U = x + D
 If (Abs(D) < TOL1) And (D) >= 0 Then U = x + Abs(TOL1)
 If (Abs(D) < TOL1) And (D) < 0 Then U = x - Abs(TOL1)
 'Range("a9").Value = U
 FU = fff(U, NT)


```

If (FU > FX) Then GoTo 60
If (U >= x) Then a = x
If (U < x) Then b = x
v = W
FV = FW
W = x
FW = FX
x = U
FX = FU
GoTo 20
60      If (U < x) Then a = U
If (U >= x) Then b = U
If (FU <= FW) Then GoTo 70
If (W = x) Then GoTo 70
If (FU <= FV) Then GoTo 80
If (v = x) Then GoTo 80
If (v = W) Then GoTo 80
GoTo 20
70      v = W
FV = FW
W = U
FW = FU
GoTo 20
80      v = U
FV = FU
GoTo 20
90      ZOOTO = x
End Function

```